



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 08 201 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 08 201.7  
㉔ Anmeldetag: 28. 2. 97  
㉕ Offenlegungstag: 4. 9. 97

㉖ Int. Cl. 6:  
**G 03 F 7/027**  
G 03 F 7/028  
G 03 F 7/029  
C 08 F 2/50  
C 07 D 239/60  
C 07 D 239/545  
C 09 B 23/02  
// C 07 D 521/00

DE 197 08 201 A 1

㉔ Unionspriorität:

P 8-69213 29.02.96 JP

㉖ Anmelder:

Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-ashigara,  
Kanagawa, JP

㉗ Vertreter:

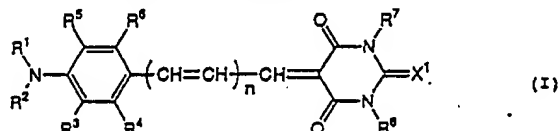
Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,  
Anwaltssozietät, 80538 München

㉘ Erfinder:

Okamoto, Yasuo, Shizuoka, JP; Sorori, Tadahiro,  
Shizuoka, JP

㉙ Photopolymerisierbare Zusammensetzung

- ㉙ Die Erfindung betrifft eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, die umfaßt
- i) eine additionspolymerisierbare Verbindung mit einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung,
  - ii) einen Sensibilisierungsfarbstoff der nachstehend angegebenen Formel (I) und
  - iii) eine Titanocen-Verbindung:



worin bedeuten:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> jeweils ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe,  
R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxy-carbonylgruppe, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes zusammen mit dem Stickstoffatom oder R<sup>1</sup> und R<sup>5</sup> oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes zusammen mit dem Kohlenstoffatom und dem Stickstoffatom, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> jeweils miteinander kombiniert sein

können unter Bildung eines Ringes zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen, X<sup>1</sup> ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom und n die Zahl 0, 1 oder 2.

DE 197 08 201 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, sie betrifft insbesondere eine photopolymerisierbare Zusammensetzung mit hoher Empfindlichkeit gegenüber Lichtstrahlen im sichtbaren Bereich, die aber auch eine gute Empfindlichkeit gegenüber beispielsweise  $\text{Ar}^+$ -Laserlicht und YAG-SHG-Laserlicht aufweist.

Es ist bereits eine große Anzahl von Bilderzeugungsverfahren bekannt, in denen ein Photopolymerisationssystem verwendet wird, und diese werden in großem Umfang eingesetzt auf den Gebieten der Herstellung von Druckplatten, gedruckten Schaltungen, Anstrichfarben, Druckfarben (Tinten), Hologramm-Aufzeichnungen und für die Erzeugung dreidimensionaler Bilder. Bekannt sind beispielsweise ein Verfahren, bei dem eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, die eine Additions-polymerisierbare Verbindung mit einer ethylenischen Doppelbindung, einen Photopolymerisationsinitiator und außerdem gewünschtenfalls ein hochmolekulares organisches Bindemittel und einen thermischen Polymerisationsinhibitor enthält, auf einem Träger aufgebracht wird unter Bildung einer Filmschicht, die Schicht mit dem gewünschten Bild bildmäßig belichtet wird, um die frei liegende Fläche durch Polymerisation auszuhärten, und dann die unbelichtete Fläche aufgelöst und entfernt wird unter Bildung eines ausgehärteten Reliefbildes, ein Verfahren, bei dem eine Schicht, welche die vorstehend beschriebene photopolymerisierbare Zusammensetzung enthält, zwischen zwei Trägern angeordnet ist, wobei mindestens ein Träger transparent ist, die Schicht von der transparenten Trägerseite her bildmäßig belichtet wird, um eine Veränderung der Haftfestigkeit durch Licht herbeizuführen, und dann der Träger abgezogen wird unter Erzeugung eines Bildes, ein Verfahren, bei dem ein lichtempfindliches Material, das eine Mikrokapselschicht aufweist, die eine photopolymerisierbare Zusammensetzung und ein Färbemittel, beispielsweise einen Leucofarbstoff, enthält, hergestellt wird, das lichtempfindliche Material bildmäßig belichtet wird, um die Kapseln in dem belichteten Bereich durch Licht auszuhärten, die Kapseln in dem unbelichteten Bereich durch Anwendung von Druck oder durch Wärmebehandlung zerbrochen werden, das färbende Material, das dadurch herausgelöst wird, mit einem Entwickler für das färbende Material in Kontakt gebracht wird, um eine Färbung zu bewirken, unter Bildung eines Farbbildes, ein Bilderzeugungsverfahren, bei dem eine Veränderung der Toner-Haftungs-Eigenschaften der photopolymerisierbaren Zusammensetzung als Folge der Einwirkung von Licht ausgenutzt wird, und ein Bilderzeugungsverfahren, bei dem eine Veränderung des Brechungsindex der photopolymerisierbaren Zusammensetzung als Folge der Einwirkung von Licht ausgenutzt wird.

Die auf diese Verfahren angewendete photopolymerisierbare Zusammensetzung enthält in vielen Fällen Benzyl, Benzoinether, Michler's Keton, Anthrachinon, Acridin, Phenazin oder Benzophenon als Photopolymerisations-Initiator. Diese Photopolymerisations-Initiatoren weisen jedoch ein extrem niedriges Photopolymerisations-Initiierungsvermögen gegenüber sichtbarem Licht von 400 nm oder mehr auf, verglichen mit dem Photopolymerisations-Initiierungsvermögen gegenüber ultraviolettem Licht mit 400 nm oder weniger, und dadurch ist ihr Anwendungsbereich deutlich eingeschränkt.

Neuerdings besteht mit der Weiterentwicklung der Bilderzeugungstechnik eine Nachfrage nach einem Photopolymer, das eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Lichtstrahlen im sichtbaren Bereich aufweist. Das Photopolymer soll ein lichtempfindliches Material sein, das beispielsweise für die Plattenherstellung vom Nicht-Kontakt-Typ unter Verwendung einer Projektionsbelichtung oder für die Plattenherstellung unter Verwendung eines sichtbaren Lichtlasers geeignet ist. Hoherwünscht als sichtbarer Licht-Laser sind ein  $\text{Ar}^+$ -Laser, der Licht mit einer Wellenlänge von 488 nm emittiert, und ein YAG-SHG-Laser, der Licht mit einer Wellenlänge von 532 nm emittiert.

Bezüglich des Photopolymerisations-Initiierungssystems, das empfindlich für Lichtstrahlung im sichtbaren Bereich ist, wurden bereits viele Vorschläge gemacht. Zu Beispielen für dieses System gehören eine bestimmte Art von empfindlichen Farbstoffen, wie in dem US-Patent Nr. 2 850 445 beschrieben, ein zusammengesetztes Initiierungssystem aus einem Farbstoff und einem Amin (vgl. JP-B-44-201 89 (der hier verwendete Ausdruck "JP-B" steht für eine "geprüfte japanische Patentpublikation")), ein Kombinations-Verwendungssystem aus Hexaarylbimidzol, einem Radikalbildner und einem Farbstoff (vgl. JP-B-45-37377), ein System aus Hexaarylbimidzol und p-Dialkylaminobenzylidenketon (vgl. JP-B-47-2528, JP-A-54-155292 (der hier verwendete Ausdruck "JP-A" steht für eine "ungeprüfte publizierte japanische Patentanmeldung")), ein System aus einer cyclischen cis- $\alpha$ -Dicarbonyl-Verbindung und einem Farbstoff (vgl. JP-A-48-84183), ein System aus einem substituierten Triazin und einem Merocyaninfarbstoff (vgl. z. B. JP-A-54-151024), ein System aus 3-Ketocumarin und einem Aktivator (vgl. JP-A-52-112681, JP-A-58-15503), ein System aus Imidazol, einem Styrol-Derivat und einem Thiol (vgl. JP-A-59-140203), ein System aus einem organischen Peroxid und einem Farbstoff (vgl. JP-A-59-140203, JP-A-59-189340) und ein System aus einem Farbstoff mit einem Rhodanin-Grundgerüst und einem Radikalbildner (vgl. JP-A-2-244050).

Das Titanocen ist wirksam als Photopolymerisations-Initiator, wie in JP-A-59-152396, JP-A-61-151197, JP-A-63-10602, JP-A-63-41484 und JP-A-3-12403 angegeben, und zu Beispielen für das Kombinations-Verwendungssystem desselben gehören ein System aus Titanocen und einem 3-Ketocumarin-Farbstoff (vgl. JP-A-63-221110), ein System, bei dem Titanocen, ein Xanthen-Farbstoff und außerdem eine additionspolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Verbindung, die eine Aminogruppe oder eine Urethangruppe enthält, in Kombination verwendet werden (vgl. JP-A-4-221958, JP-A-4-219756), und ein System aus Titanocen und einem spezifischen Merocyanin-Farbstoff (vgl. JP-A-6-295061).

Diese konventionellen Verfahren sind sicherlich wirksam gegenüber sichtbaren Lichtstrahlen, bei ihnen treten jedoch einige Probleme auf, beispielsweise eine unzureichende Empfindlichkeit, so daß sie nicht praktikabel sind.

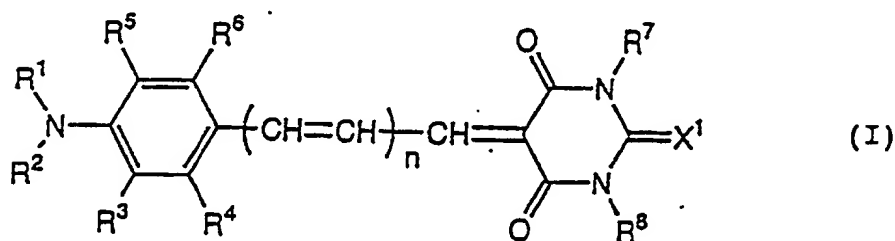
Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine hochempfindliche photopolymerisierbare Zusammensetzung, insbesondere eine photopolymerisierbare Zusammensetzung bereitzustellen, die hochempfindlich ist für sichtbare Lichtstrahlen einer Wellenlänge von 400 nm oder mehr und für Licht einer Wellenlänge von 488 nm oder

einer Wellenlänge von 532 nm entsprechend dem Output eines  $\text{Ar}^+$ -Lasers bzw. eines YAG-SHG-Lasers sind.

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben gefunden, daß ein kombiniertes Verwendungssystem aus einem Sensibilisierungsfarbstoff, der eine spezifische Struktur aufweist, und einer Titanocen-Verbindung, die bei der Bestrahlung mit Licht aktive Radikale bilden kann, in Gegenwart des Sensibilisierungsfarbstoffes eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber sichtbaren Lichtstrahlen mit einer Wellenlänge von 400 nm oder mehr aufweist, und darauf beruht die vorliegende Erfindung.

Insbesondere wird dieses Ziel erfindungsgemäß erreicht durch das folgende spezifische Material (1), vorzugsweise das spezifische Material (2):

- (1) eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, die umfaßt
- i) eine additionspolymerisierbare Verbindung, die eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist,
  - ii) einen Sensibilisierungsfarbstoff der nachstehend angegebenen Formel (I) und
  - iii) eine Titanocen-Verbindung



worin bedeuten:

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  jeweils ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe,

$\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxycarbonylgruppe, wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes zusammen mit dem Stickstoffatom oder

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^5$  oder  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes zusammen mit dem Kohlenstoffatom und dem Stickstoffatom,

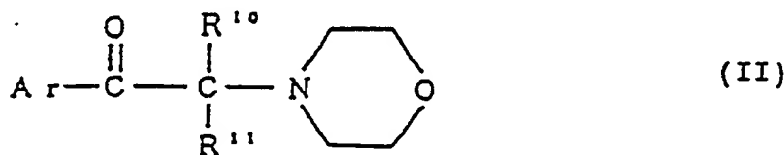
$\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  oder  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen,

$\text{X}^1$  ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom und

$n$  die Zahl 0, 1 oder 2;

- (2) die photopolymerisierbare Zusammensetzung gemäß obigem Abschnitt (1), wobei das photopolymerisierbare Initiierungssystem enthält

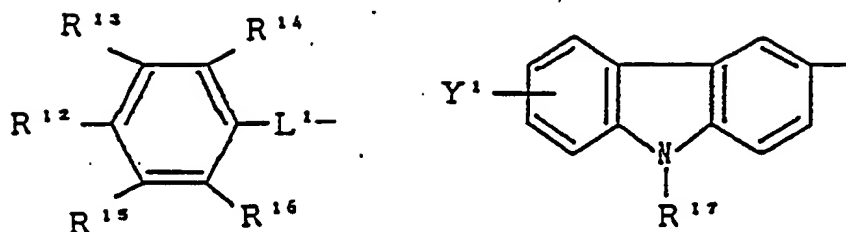
- ii) einen Sensibilisierungsfarbstoff und
  - iii) eine Titanocen-Verbindung, die ferner enthält mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus den folgenden Verbindungen (a) bis (h):
- (a) einer Verbindung, die eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung aufweist,
  - (b) einer Keton-Verbindung der folgenden Formel (II):



worin bedeuten:

Ar eine aromatische Gruppe, dargestellt durch die folgende Formel,

$\text{R}^{10}$  und  $\text{R}^{11}$  jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, wobei  $\text{R}^{10}$  und  $\text{R}^{11}$  miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sowohl  $\text{R}^{10}$  als auch  $\text{R}^{11}$  gebunden sind, wobei der durch  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  und das Kohlenstoffatom gebildete Ring eine die Carbonylgruppe und die Morpholinogruppe verbindende divalente Gruppe sein kann:

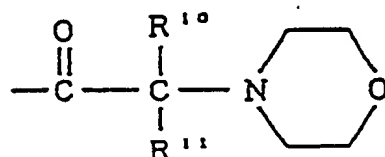


worin bedeuten:

$R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe,  $-S-R^{18}$ ,  $-SO-R^{18}$  oder  $-SO_2-R^{18}$  (worin  $R^{18}$  steht für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine Alkenylgruppe),

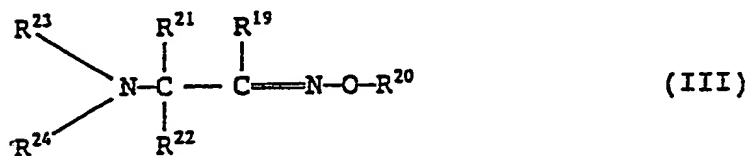
$L^1$  eine Bindung oder eine Alkylengruppe, mit der Maßgabe, daß dann wenn  $L^1$  für eine Bindung steht, mindestens einer der Reste  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  für  $-S-R^{18}$  oder  $-SO-R^{18}$  steht,  $R^{17}$  ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine Acylgruppe und

$Y^1$  ein Wasserstoffatom oder eine substituierte Carbonylgruppe der folgenden Formel:



worin  $R^{10}$  und  $R^{11}$  jeweils die gleichen Bedeutungen wie für die Formel (II) angegeben haben;

(c) einer Ketoxim-Verbindung der folgenden Formel (III):



worin bedeuten:

$R^{19}$  und  $R^{20}$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe, eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine heterocyclische Gruppe, die einen Substituenten und eine ungesättigte Bindung aufweisen kann,

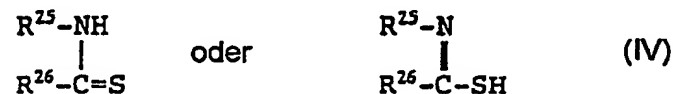
$R^{21}$  und  $R^{22}$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom, eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe, eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, eine heterocyclische Gruppe, eine Hydroxygruppe, eine substituierte Oxygruppe, eine Mercaptogruppe oder eine substituierte Thiogruppe,

$R^{23}$  und  $R^{24}$  jeweils ein Wasserstoffatom, eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, die eine ungesättigte Bindung oder einen oder mehrere Substituenten aufweisen kann, oder eine substituierte Carbonylgruppe,

$R^{23}$  und  $R^{24}$  miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes, der 2 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, wobei der Ring mindestens einen Vertreter aus der Gruppe  $-O-$ ,  $-NR^{23}-$  (worin  $R^{23}$  die gleiche Bedeutung wie oben hat),  $-O-CO-$ ,  $-NH-CO-$ ,  $-S-$  und  $-SO_2-$  in der verbindenden Hauptkette enthalten kann;

(d) einem organischen Peroxid;

(e) einer Thio-Verbindung der folgenden Formel (IV):



worin bedeuten:

$R^{25}$  eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe,

$R^{26}$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

$R^{25}$  und  $R^{26}$  miteinander kombiniert sein können unter Bildung einer Atomgruppe, die für die

Vervollständigung eines heterocyclischen Ringes erforderlich ist, der einen kondensierten Ring aufweisen kann, zusammen mit dem Kohlenstoffatom und dem Stickstoffatom;

- (f) Hexaarylbiimidazol;
- (g) einem aromatischen Oniumsalz; und
- (h) einem Ketoximester.

5

Die Erfindung wird nachstehend näher beschrieben.

Die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung umfaßt

- i) eine additionspolymerisierbare Verbindung, mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und als photopolymerisierbares Initiierungssystem,
- ii) einen Sensibilisierungsfarbstoff der Formel (I) und
- iii) eine Titanocen-Verbindung.

Die photopolymerisierbare Verbindung, die eine additionspolymerisierbare ungesättigte Bindung aufweist, als Komponente (i) wird ausgewählt aus den Verbindungen, die mindestens eine, vorzugsweise zwei oder mehr endständige ethylenisch ungesättigte Bindungen aufweisen. Das heißt mit anderen Worten, die Verbindung hat die chemische Form beispielsweise eines Monomers, eines Prepolymers, insbesondere eines Dimers, eines Trimers oder eines Oligomers oder eine Mischung davon oder ein Copolymer davon. Zu Beispielen für das Monomer und das Copolymer davon gehören ein Ester einer ungesättigten Carbonsäure (z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Maleinsäure) mit einer aliphatischen Polyhydroxyalkohol-Verbindung und ein Amid einer ungesättigten Carbonsäure mit einer aliphatischen Polyamin-Verbindung.

Zu spezifischen Beispielen für das Estermonomer einer aliphatischen Polyhydroxyalkohol-Verbindung mit einer ungesättigten Carbonsäure gehören:

ein Acrylsäureester, wie Ethylenglycoldiacrylat, Triethylenglycoldiacrylat, 1,3-Butandiol-diacrylat, Tetramethylenglycoldiacrylat, Propylenglycoldiacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Trimethylolpropan-triacrylat, Trimethylolpropantri(acryloyloxypropyl)ether, Trimethylethanoltriacrylat, Hexandiol-diacrylat, 1,4-Cyclohexandiol-diacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat, Pentaerythritdiacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritdiacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat, Sorbittriacrylat, Sorbittetraacrylat, Sorbitpentaacrylat, Sorbithexaacrylat, Tri(acryloyloxyethyl)isocyanurat und Polyesteracrylat-Oligomer;

ein Methacrylsäureester, wie Tetramethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Neopentylglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylethanoltrimethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, 1,3-Butandiol-dimethacrylat, Hexandiol-dimethacrylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Pentaerythrittetramethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrithexamethacrylat, Sorbittrimethacrylat, Sorbittetramethacrylat, Bis[p-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-phenyl]dimethylmethan und Bis[p-(methacryloxyethoxy)-phenyl]dimethylmethan;

ein Itaconsäureester, wie Ethylenglycoldiitaconat, Propylenglycoldiitaconat, 1,3-Butandiol-diitaconat, 1,4-Butandiol-diitaconat, Tetramethylenglycoldiitaconat, Pentaerythritdiitaconat und Sorbittetraitaconat;

ein Crotonsäureester, wie Ethylenglycoldicrotonat, Tetramethylenglycoldicrotonat, Pentaerythritdicrotonat und Sorbittetradicrotonat;

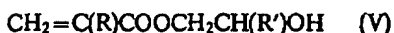
ein Isocrotonsäureester, wie Ethylenglycoldiisocrotonat, Pentaerythritdiisocrotonat und Sorbittetraisocrotonat;

ein Maleinsäureester, wie Ethylenglycoldimaleat, Triethylenglycoldimaleat, Pentaerythritdimaleat und Sorbittetramaleat; und

eine Mischung dieser Estermonomeren.

Zu spezifischen Beispielen für das Amidmonomer einer aliphatischen Polyhydroamin-Verbindung mit einer ungesättigten Carbonsäure gehören Methylenebisacrylamid, Methylenbismethacrylamid, 1,6-Hexamethylenbisacrylamid, 1,6-Hexamethylenbismethacrylamid, Diethylenetriamintrisacrylamid, Xylylenbisacrylamid und Xylylenbismethacrylamid.

Zu anderen Beispielen gehören Vinylurethan-Verbindungen, die zwei oder mehr polymerisierbare Vinylgruppen in einem Molekül aufweisen, die erhalten werden durch Addition eines Vinylmonomers, das eine Hydroxylgruppe enthält, der folgenden Formel (V) an eine Polyisocyanat-Verbindung mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen in einem Molekül, wie in JP-B-48-41708 beschrieben:



55

worin R und R' jeweils für H oder CH<sub>3</sub> stehen.

Außerdem können polyfunktionelle Acrylate und Methacrylate, z. B. Urethanacrylate, wie in JP-A-51-37193 beschrieben, Polyesteracrylate, wie in JP-A-48-64183, JP-B-49-431 91 und JP-B-52-30490 beschrieben, und Epoxyacrylate, die durch Umsetzung eines Epoxyharzes mit einer (Meth)Acrylsäure erhalten werden, verwendet werden. Ferner können diejenigen, wie sie in The Adhesion Society of Japan "Journal of the Adhesion Society of Japan", Band 20, Nr. 7, S. 300—308 (1984), als photohärtbare Monomere und Oligomere beschrieben sind, verwendet werden. Die zugegebene Menge der Verbindung beträgt 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf alle Komponenten. Diese Verbindungen können entweder einzeln oder in Form einer Kombination von zwei oder mehr derselben verwendet werden.

Der Sensibilisierungsfarbstoff, den das photopolymerisierbare Initiierungssystem der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzung enthält, ist ein solcher der vorstehend angegebenen Formel (I). In der Formel (I) stehen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup>, die gleich oder verschieden sein können, jeweils für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Alkenylgruppe.

Die durch  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^7$  oder  $R^8$  dargestellte Alkylgruppe kann einen Substituenten aufweisen und vorzugsweise enthält sie 1 bis 12 Kohlenstoffatome. Zu Beispielen für den Substituenten gehören eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (z. B. Methoxy, Ethoxy), ein Halogenatom (z. B. Chlor, Brom), eine Cyanogruppe, eine Aminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, substituiert durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (z. B. Dimethylamino), eine Alkoxy-carbonylgruppe, enthaltend eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (z. B. Methoxycarbonyl), eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen (z. B. Phenyl, p-Methoxyphenyl, p-Chlorophenyl), eine Carboxygruppe und ein Salz davon und eine Sulfogruppe und ein Salz davon.

Zu Beispielen für die durch  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^7$  oder  $R^8$  dargestellte Alkylgruppe gehören eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine n-Propylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine n-Butylgruppe, eine t-Butylgruppe, eine Phenylmethylgruppe, eine Chloroethylgruppe und eine Cyanoethylgruppe.

Die durch  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^7$  oder  $R^8$  dargestellte Arylgruppe kann einen Substituenten aufweisen und sie enthält vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatome. Zu Beispielen für den Substituenten gehören eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (z. B. Methyl, Ethyl) und die Alkoxygruppe, das Halogenatom, die Cyanogruppe, die Aminogruppe, die Dialkylaminogruppe, die Alkoxy-carbonylgruppe, die Carboxygruppe und ein Salz davon, und die Sulfogruppe und ein Salz davon, wie sie vorstehend in bezug auf den Substituenten für die durch  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^7$  oder  $R^8$  dargestellte Alkylgruppe beschrieben worden sind.

Zu Beispielen für die durch  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^7$  oder  $R^8$  dargestellte Arylgruppe gehören eine Phenylgruppe und eine Naphthylgruppe.

Die durch  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^7$  oder  $R^8$  dargestellte Alkenylgruppe kann einen Substituenten aufweisen und sie enthält vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Zu Beispielen für den Substituenten gehören diejenigen, wie sie oben in bezug auf den Substituenten für die Alkylgruppe und die Arylgruppe angegeben worden sind.

Zu Beispielen für die durch  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^7$  oder  $R^8$  dargestellte Alkenylgruppe gehört eine Allylgruppe.

$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  stehen jeweils für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine Alkoxy-carbonylgruppe.

Zu Beispielen für das durch  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  oder  $R^6$  dargestellte Halogenatom gehören Chlor und Brom.

Zu Beispielen für die durch  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  oder  $R^6$  dargestellte Alkylgruppe und Arylgruppe gehören diejenigen, wie sie oben in bezug auf  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^7$  und  $R^8$  angegeben worden sind.

Die durch  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  oder  $R^6$  dargestellte Alkoxygruppe ist vorzugsweise eine Alkoxygruppe mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen und zu Beispielen dafür gehören eine Methoxygruppe und eine Ethoxygruppe.

Die durch  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  oder  $R^6$  dargestellte Alkoxy-carbonylgruppe ist vorzugsweise eine Alkoxy-carbonylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und zu Beispielen dafür gehören eine Methoxycarbonylgruppe und eine Ethoxycarbonylgruppe.

$R^1$  und  $R^2$  können miteinander kombiniert sein unter Bildung eines Ringes und zu Beispielen für den Ring gehören ein heterocyclischer Ring, z. B. ein Morphinring.

$R^1$  und  $R^5$  oder  $R^2$  und  $R^3$  können miteinander kombiniert sein unter Bildung eines Ringes zusammen mit den Kohlenstoffatomen und dem Stickstoffatom und zu Beispielen für den Ring gehören ein heterocyclischer Ring, z. B. ein Piperidinring und ein Indolinring. Der durch  $R^1$  und  $R^5$  vervollständigte Ring und durch  $R^2$  und  $R^3$  vervollständigte Ring können aneinanderkondensiert sein.

$R^5$  und  $R^6$  oder  $R^3$  und  $R^4$  können miteinander kombiniert sein unter Bildung eines Ringes zusammen mit zwei Kohlenstoffatomen und zu Beispielen für den Ring gehören ein aromatischer Kohlenwasserstoffring, z. B. ein Benzolring und ein Naphthalinring, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffring, z. B. ein Cyclohexenring, und ein heterocyclischer Ring, z. B. ein Morphinring, ein Piperidinring, ein Indolinring und ein Chinolinring.

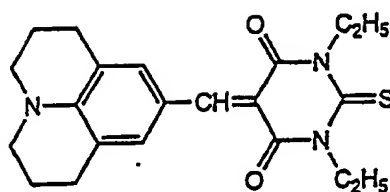
Die vorstehend beschriebenen Ringe können jeweils einen Substituenten aufweisen und zu Beispielen für den Substituenten gehören diejenigen, wie sie oben als Substituenten in bezug auf  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^7$  und  $R^8$  angegeben worden sind.

$X^1$  steht für ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom.

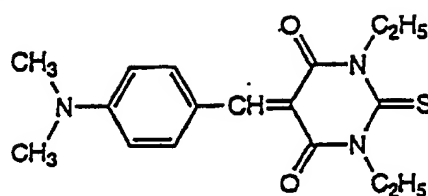
n steht für die Zahl 0, 1 oder 2.

Nachstehend sind Beispiele für den Sensibilisierungsfarbstoff der Formel (I) angegeben, die Erfindung ist jedoch keineswegs darauf beschränkt.

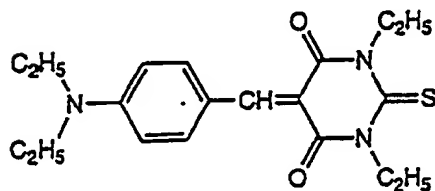
No. 1



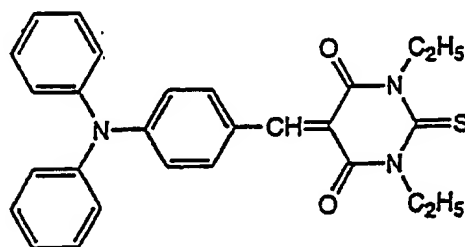
No. 2



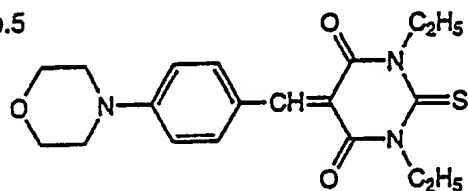
No. 3



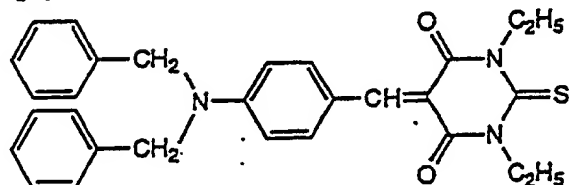
No. 4



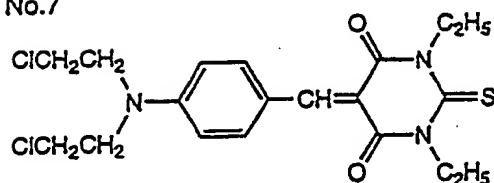
No. 5



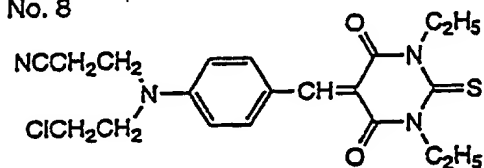
No. 6



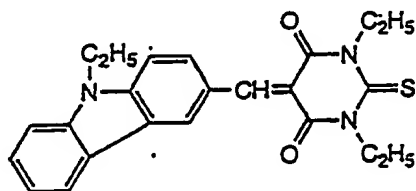
No. 7



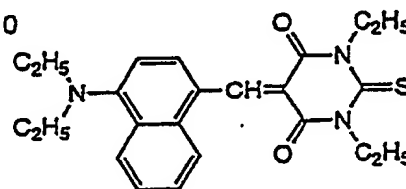
No. 8



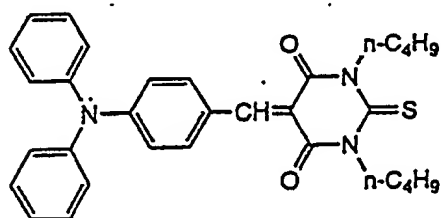
No. 9



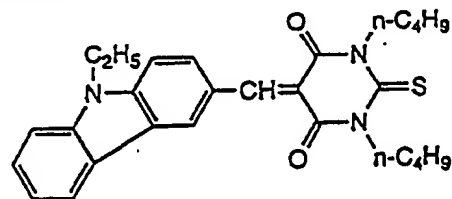
No. 10



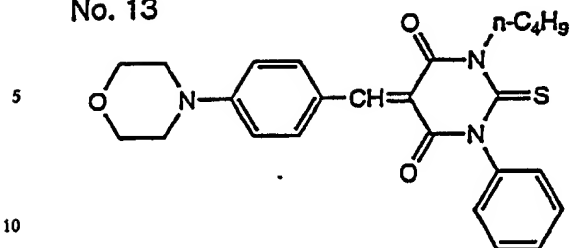
No. 11



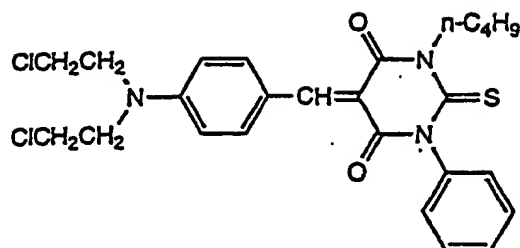
No. 12



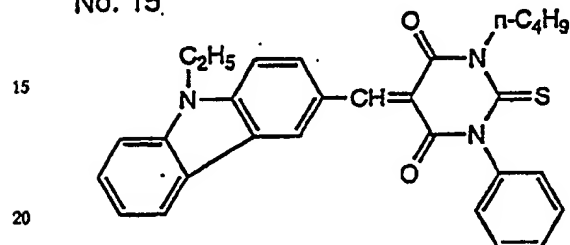
No. 13



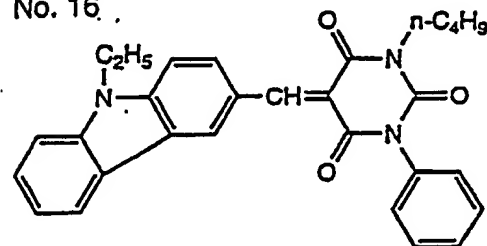
No. 14



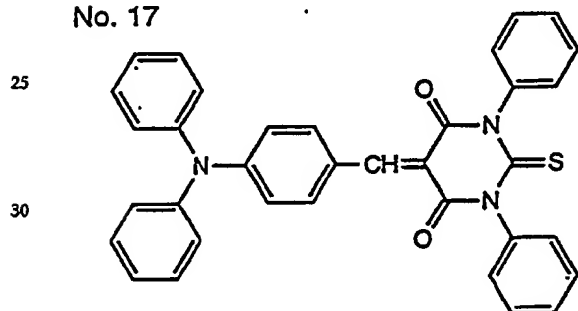
No. 15



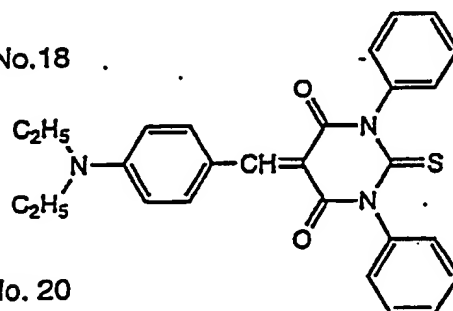
No. 16



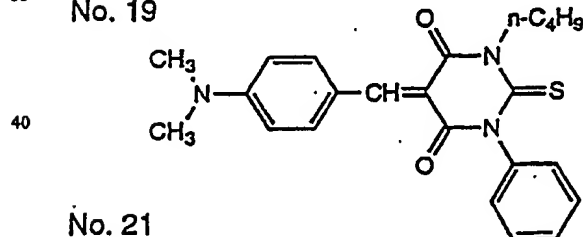
No. 17



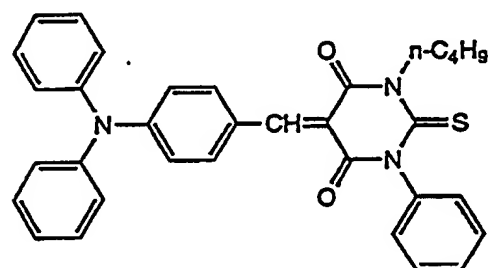
No. 18



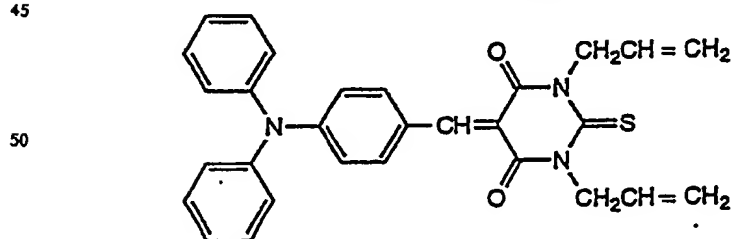
No. 19



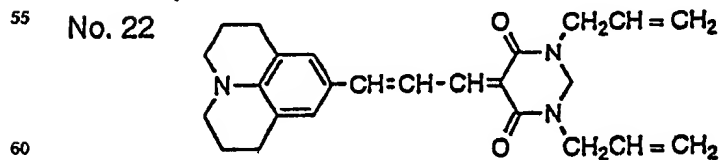
No. 20



No. 21



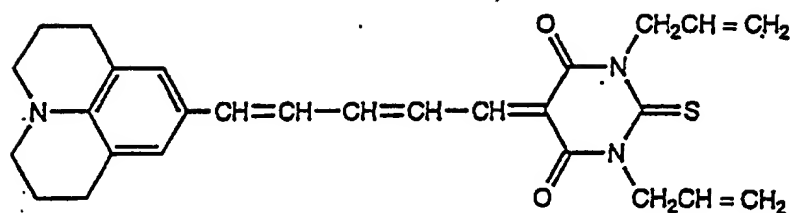
No. 22



65

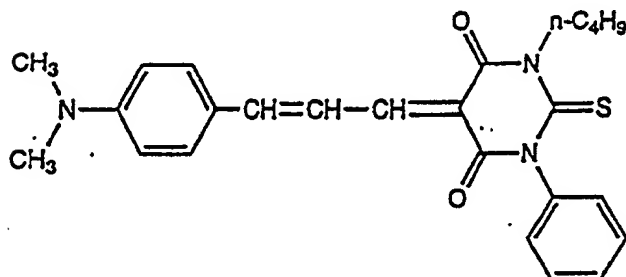


No. 23



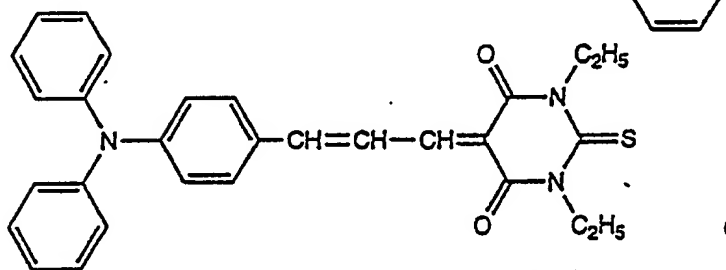
5

No. 24



10

No. 25

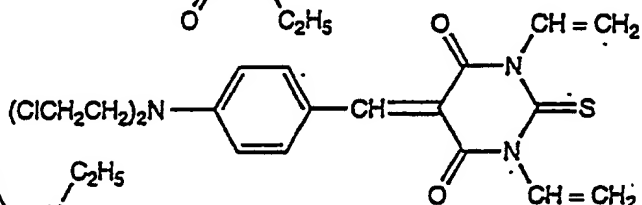


15

20

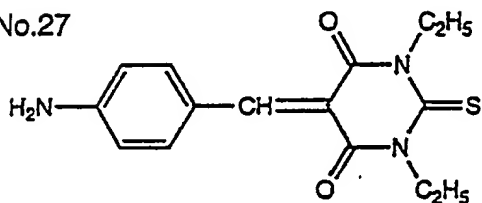
25

No. 26



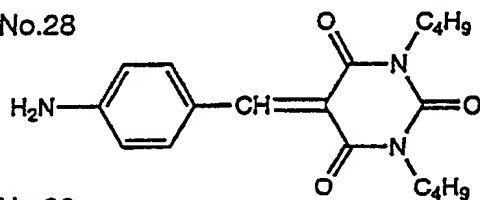
30

No. 27



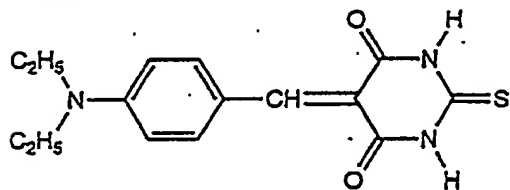
35

No. 28



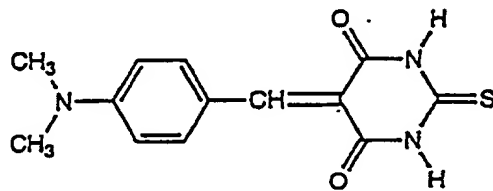
40

No. 29



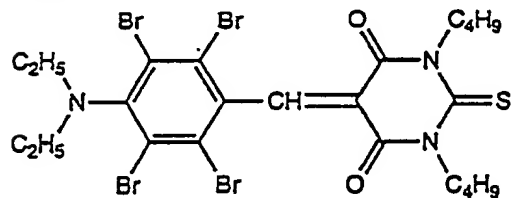
45

No. 30



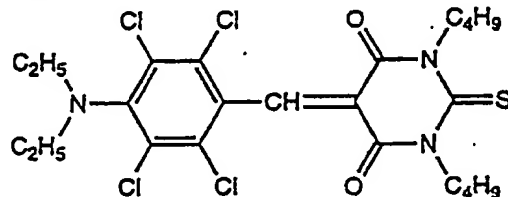
50

No. 31



55

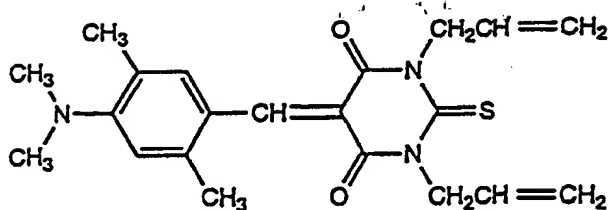
No. 32



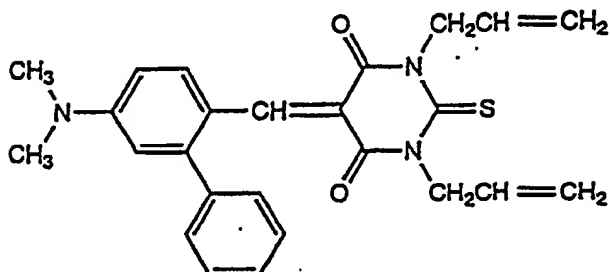
60

65

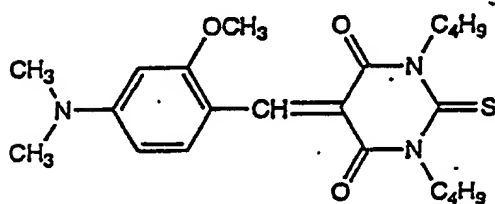
No. 33



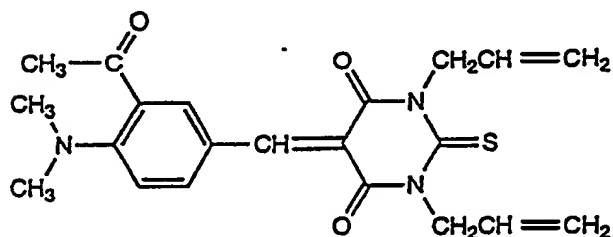
No. 34



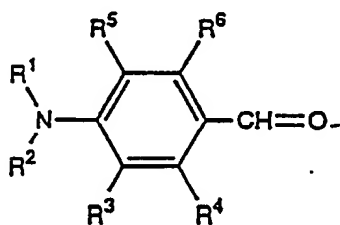
No. 35



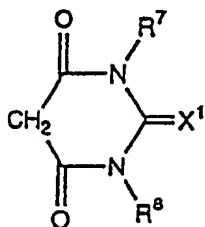
No. 36



Der Sensibilisierungsfarbstoff der Formel (I) kann aus der Verbindung der nachstehend angegeben Formel (VI) oder (VII) leicht synthetisiert werden:



(VI)



(VII)

worin R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> jeweils die gleichen Bedeutungen wie in bezug auf die Formel (I) angegeben haben.

Diese Sensibilisierungsfarbstoffe können entweder einzeln oder in Form einer Kombination von zwei oder mehr derselben verwendet werden. Die Zugabemenge des Sensibilisierungsfarbstoffes beträgt im allgemeinen 0,05 bis 30 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-Teile, auf 100 Gew.-Teile der Verbindung mit einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung.

Die als polymerisierbare Initiierungssysteme erfindungsgemäß verwendete Titanocen-Verbindung kann irgendeine Verbindung sein, wenn es sich dabei um eine Titanocen-Verbindung handelt, die beim Bestrahlen mit Licht in Gegenwart des vorstehend beschriebenen Sensibilisierungsfarbstoffes aktive Radikale bilden kann, und sie kann in geeigneter Weise ausgewählt werden aus bekannten Verbindungen, wie sie beispielsweise in JP-A-59-152396 und JP-A-61-151197 beschrieben sind.

Zu spezifischeren Beispielen der Titanocen-Verbindung gehören Dicyclopentadienyl-Ti-dichlorid, Dicyclopentadienyl-Ti-bisphenyl, Dicyclopentadienyl-Ti-bis-2,3,4,5,6-pentafluorophen-1-yl (nachstehend manchmal als "A-1" bezeichnet), Dicyclopentadienyl-Ti-bis-2,3,5,6-tetrafluorophen-1-yl, Dicyclopentadienyl-Ti-bis-2,4,6-trifluorophen-1-yl, Dicyclopentadienyl-Ti-bis-2,6-difluorophen-1-yl, Dicyclopentadienyl-Ti-bis-2,4-difluorophen-1-yl, Dimethylcyclopentadienyl-Ti-bis-2,3,4,5,6-pentafluorophen-1-yl (nachstehend gelegentlich als "A-2" bezeichnet), Dimethylcyclopentadienyl-Ti-bis-2,3,5,6-tetrafluorophen-1-yl, Dimethylcyclopentadienyl-Ti-bis-2,4-difluorophen-1-yl und Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,6-difluoro-3-(pyr-1-yl)phenyl)titan (nachstehend gelegentlich als "A-3" bezeichnet).

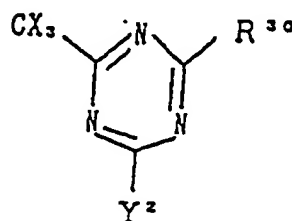
Die Titanocen-Verbindungen für die Verwendung in der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzung können einzeln oder in Form einer Kombination von zwei oder mehr derselben verwendet werden.

Die Zugabemenge der Titanocen-Verbindung beträgt im allgemeinen 0,5 bis 100 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 80 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 50 Gew.-Teile, auf 100 Gew.-Teile der Verbindung mit einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung.

Die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung kann zusätzlich zu dem vorstehend beschriebenen Sensibilisierungsfarbstoff und der vorstehend angegebenen Titanocen-Verbindung die Verbindung (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) oder (h), wie nachstehend beschrieben, zur Verbesserung der Empfindlichkeit enthalten.

Zu der Verbindung (a), die eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung aufweist, gehören vorzugsweise die folgenden Verbindungen:

eine Verbindung der folgenden Formel (VIII):



(VIII)

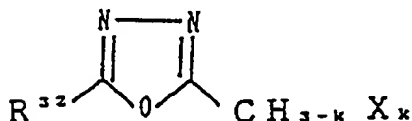
worin bedeuten:

X ein Halogenatom,

Y<sup>2</sup> -CX<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NHR<sup>31</sup>, -NR<sup>31</sup><sub>2</sub> oder -OR<sup>31</sup> (worin R<sup>31</sup> steht für eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe), und

R<sup>30</sup> -CX<sub>3</sub>, eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine substituierte Arylgruppe oder eine substituierte Alkenylgruppe;

eine Verbindung der folgenden Formel (IX)



(IX)

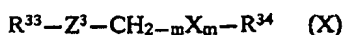
worin bedeuten:

R<sup>32</sup> eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine substituierte Alkenylgruppe, eine Arylgruppe, eine substituierte Arylgruppe, ein Halogenatom, eine Alkoxygruppe, eine substituierte Alkoxygruppe, eine Nitrogruppe oder eine Cyanogruppe,

X ein Halogenatom und

k eine ganze Zahl von 1 bis 3;

eine Verbindung der folgenden Formel (X):

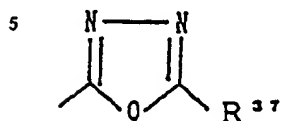


worin bedeuten:

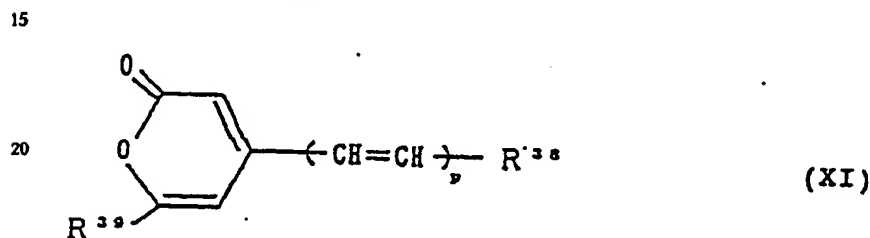
R<sup>33</sup> eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe,

R<sup>34</sup> -CO-NR<sup>35</sup>R<sup>36</sup> (worin R<sup>35</sup> und R<sup>36</sup> jeweils stehen für eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine

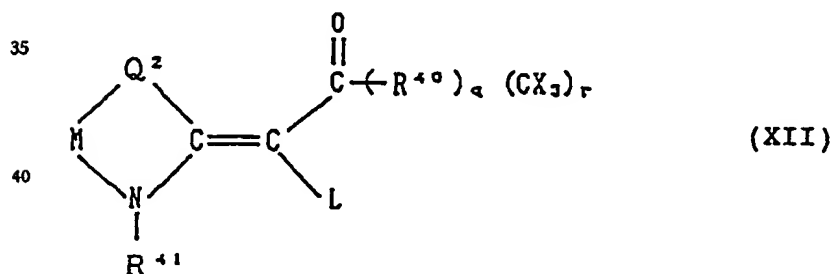
Alkenylgruppe, eine substituierte Alkenylgruppe, eine Arylgruppe oder eine substituierte Arylgruppe), eine Oxadiazolylgruppe der folgenden Formel



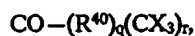
10 (worin  $R^{37}$  die gleiche Bedeutung wie  $R^{32}$  in der Formel (IX) hat) oder ein Halogenatom,  $Z^3 - CO -$ ,  $-CS -$  oder  $-SO_2 -$  und  $m$  die Zahl 1 oder 2; eine Verbindung der folgenden Formel (XI):



25 worin bedeuten:  
 $R^{38}$  eine Arylgruppe oder eine heterocyclische Gruppe, die substituiert sein kann,  
 $R^{39}$  eine Trihalogenalkyl- oder Trihalogenalkenylgruppe, die eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen enthält, und  
 $p$  die Zahl 1, 2 oder 3;  
 30 eine Carbonylmethylen-Heterocyclo-Verbindung, die eine Trihalogenomethylgruppe aufweist, der folgenden Formel (XII):

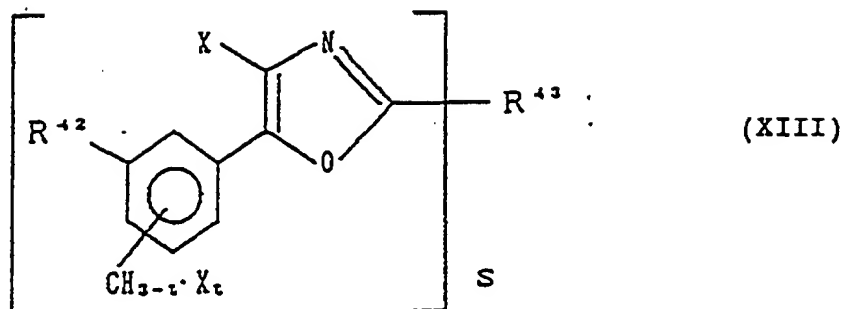


45 worin bedeuten:  
 L ein Wasserstoffatom oder einen Substituenten der Formel:



50 M eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe,  
 $Q^2$  ein Schwefelatom, ein Selenatom, ein Sauerstoffatom, eine Dialkylmethylengruppe, eine Alken-1,2-ylengruppe, eine 1,2-Phenylengruppe oder eine  $N - R^{41}$ -Gruppe,  
 wobei M und  $Q^2$  miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes zusammen  
 55 mit dem Kohlenstoffatom und dem Stickstoffatom,  
 $R^{40}$  eine carbocyclische oder heterocyclische aromatische Gruppe,  
 $R^{41}$  eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Alkoxyalkylgruppe,  
 X ein Halogenatom, beispielsweise Chlor, Brom oder Iod, und  
 $q = 0$  und  $r = 1$  oder  
 60  $q = 1$  und  $r = 1$  oder 2;  
 ein 4-Halogeno-5-(halogenomethylphenyl)oxazol-Derivat der folgenden Formel (XIII):

65



worin bedeuten:

X ein Halogenatom,

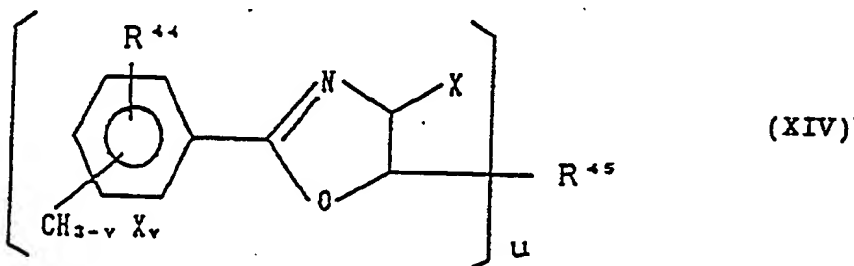
t eine ganze Zahl von 1 bis 3,

s eine ganze Zahl von 1 bis 4,

R<sup>42</sup> ein Wasserstoffatom oder eine CH<sub>3</sub>-t-X<sub>t</sub>-Gruppe, und

R<sup>43</sup> eine s-wertige ungesättigte organische Gruppe, die substituiert sein kann; und

ein 2-(Halogenomethylphenyl)-4-halogenooxazol-Derivat der folgenden Formel (XIV):



worin bedeuten:

X ein Halogenatom,

v eine ganze Zahl von 1 bis 3,

u eine ganze Zahl von 1 bis 4,

R<sup>44</sup> ein Wasserstoffatom oder eine CH<sub>3</sub>-v-X<sub>v</sub>-Gruppe, und

R<sup>45</sup> eine u-wertige ungesättigte organische Gruppe, die substituiert sein kann.

Zu Beispielen für die oben angegebenen Verbindungen, die eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung aufweisen, gehören:

Verbindungen, wie sie in Wakabayashi et al, "Bull. Chem. Soc. Japan", 42, 2924 (1969) beschrieben sind, z. B. 2-Phenyl-4,6-bis(trichloromethyl)-S-triazin, 2-(p-Chlorophenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-S-triazin, 2-(p-Tolyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-S-triazin, 2-(p-Methoxyphenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-S-triazin, 2-(2',4'-Dichlorophenyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-S-triazin, 2,4,6-Tris(trichloromethyl)-S-triazin, 2-Methyl-4,6-bis(trichloromethyl)-S-triazin, 2-n-Nonyl-4,6-bis(trichloromethyl)-S-triazin und 2-(α,α,β-trichloroethyl)-4,6-bis(trichloromethyl)-S-triazin;

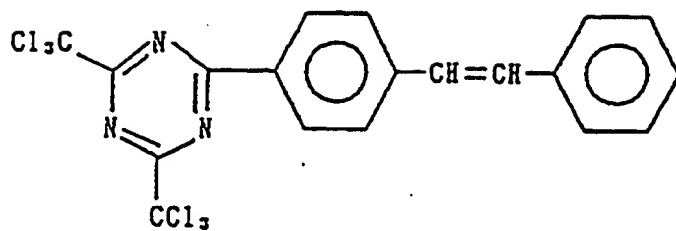
Verbindungen, wie sie in dem britischen Patent 1 388 492 beschrieben sind, z. B. 2-Styryl-4,6-bis(trichloromethyl)-S-triazin, 2-(p-Methylstyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-S-triazin, 2-(p-Methoxystyryl)-4,6-bis(trichloromethyl)-S-triazin und 2-(p-Methoxystyryl)-4-amino-6-trichloromethyl-S-triazin;

Verbindungen, wie sie in JP-A-53-133428 beschrieben sind, z. B. 2-(4-Methoxynaphtho-1-yl)-4,6-bis(trichloromethyl)-S-triazin, 2-(4-Ethoxynaphtho-1-yl)-4,6-bis(trichloromethyl)-S-triazin, 2-[4-(2-Ethoxyethyl)naphtho-1-yl]-4,6-bis(trichloromethyl)-S-triazin, 2-(4,7-Dimethoxynaphtho-1-yl)-4,6-bis(trichloromethyl)-S-triazin und 2-(Acenaphtho-5-yl)-4,6-bis(trichloromethyl)-S-triazin;

Verbindungen, wie sie in dem deutschen Patent 33 37 024 beschrieben sind, wie nachstehend angegeben:

a-1

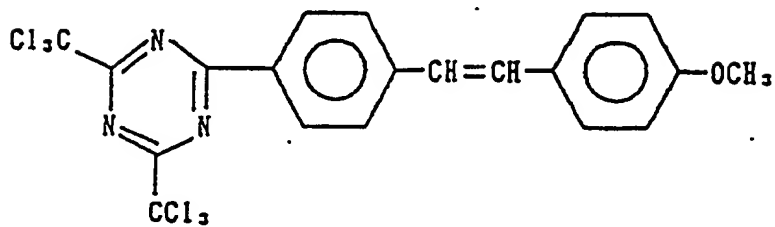
5



10

a-2

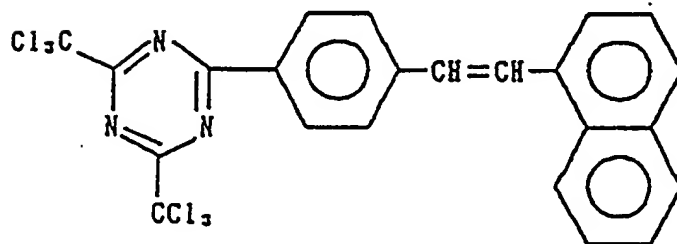
15



20

a-3

25



30

35

40

45

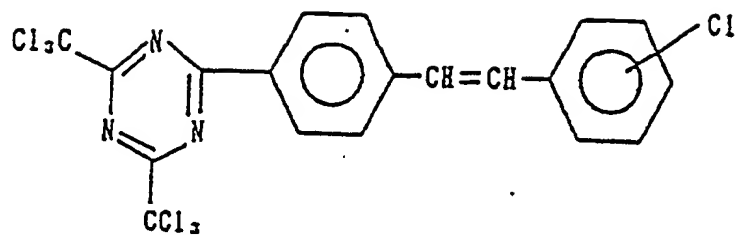
50

55

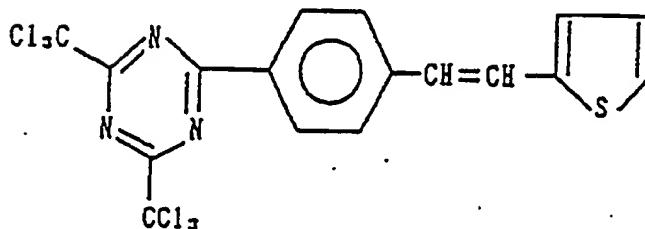
60

65

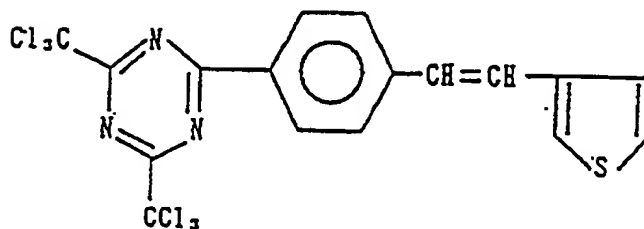
a-4



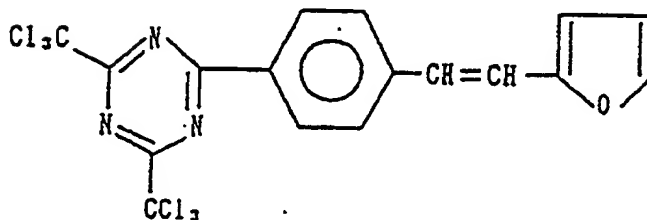
a-5



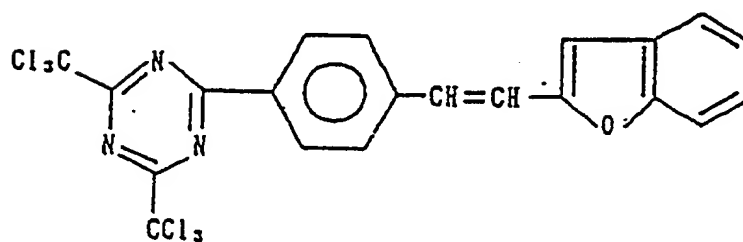
a-6



a-7



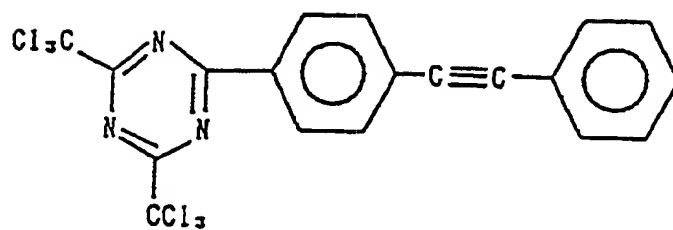
a-8



Verbindungen, wie sie in F.C. Schaefer et al., "J. Org. Chem.", 29, 1527 (1964), beschrieben sind, z. B. 2-Methyl- 55  
 4,6-bis(tribromomethyl)-S-triazin, 2,4,6-Tris(tribromomethyl)-S-triazin, 2,4,6-Tris(dibromomethyl)-S-triazin,  
 2-Amino-4-methyl-6-tribromomethyl-S-triazin und 2-Methoxy-4-methyl-5-trichloromethyl-S-triazin;  
 Verbindungen, wie sie in JP-A-62-58241 beschrieben sind, wie nachstehend angegeben:

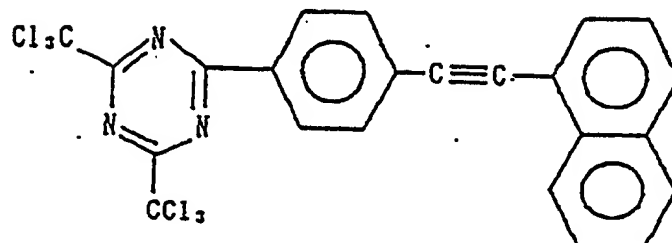
a-9

5



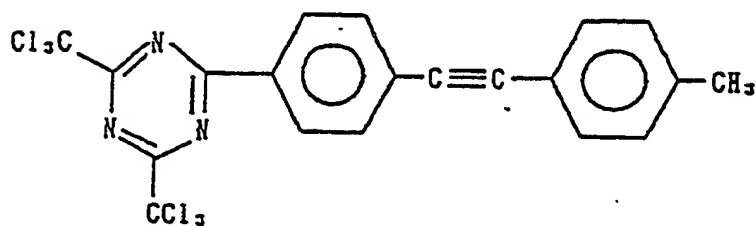
10 a-10

15



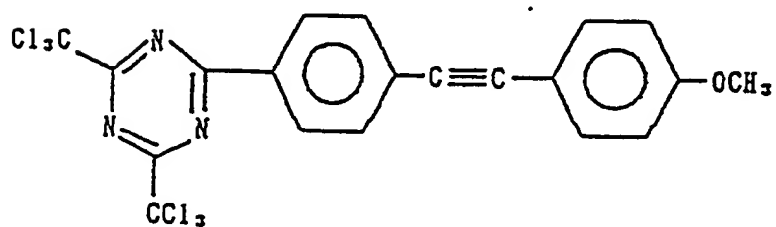
20 a-11

25



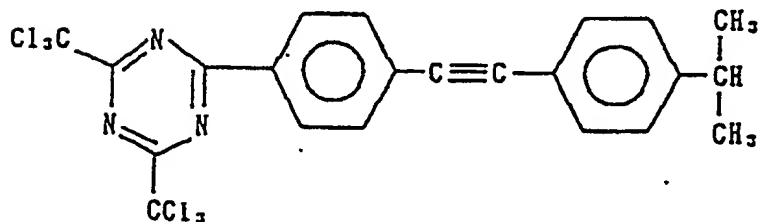
30 a-12

35



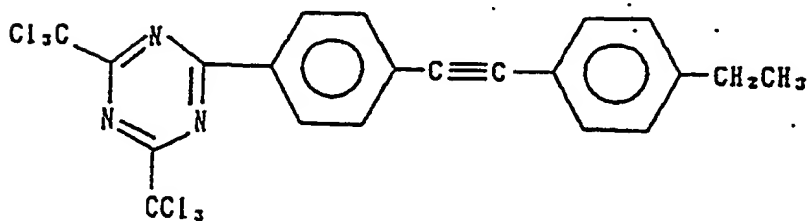
40 a-13

45



50 a-14

55

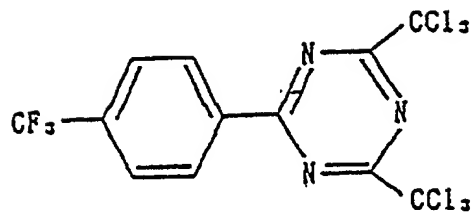


60 Verbindungen, wie sie in JP-A-5-281728 beschrieben sind, wie nachstehend angegeben:

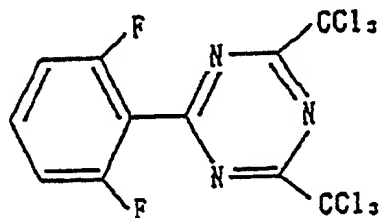
65



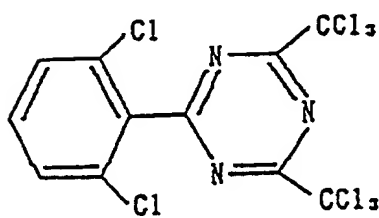
a-15



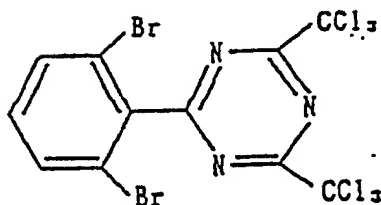
a-16



a-17

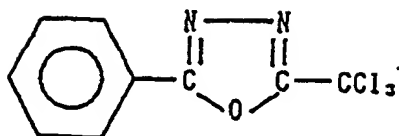


a-18

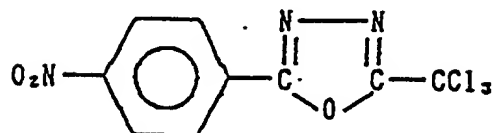


Verbindungen, wie sie nachstehend angegeben sind, die vom Fachmann auf diesem Gebiet leicht synthetisiert werden können nach dem Syntheseverfahren, wie es in M.P. Hutt, E.F. Elslager und L.M. Werbel, "Journal of Heterocyclic Chemistry", Band 7 (Nr. 3), Seiten 511ff. (1970), beschrieben ist:

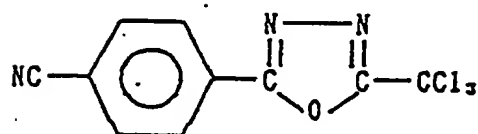
a-19



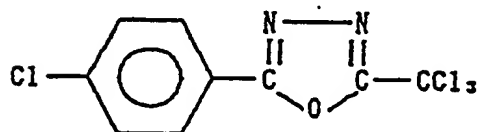
a-20



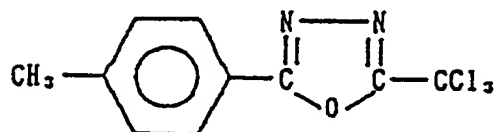
a-21



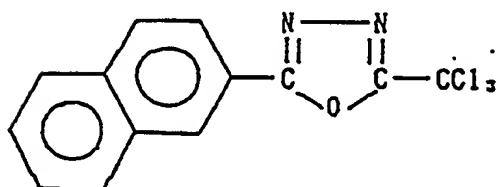
a-22



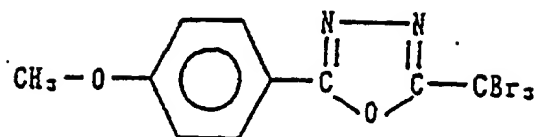
a-23



a-24

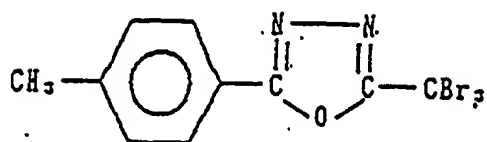


a-25



5

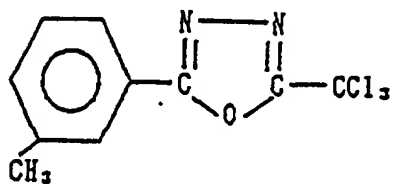
a-26



10

15

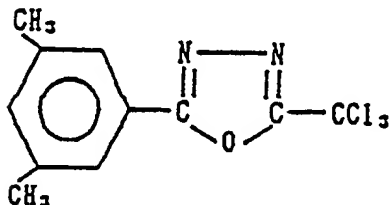
a-27



20

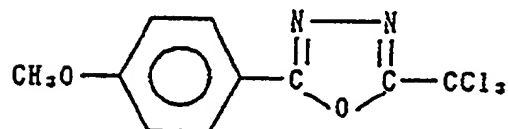
25

a-28



30

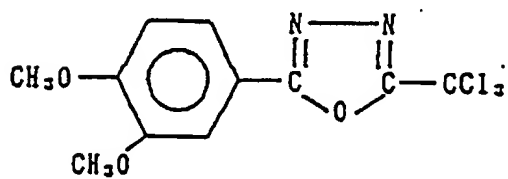
a-29



35

40

a-30



45

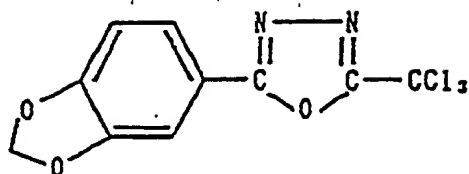
50

55

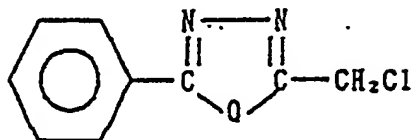
60

65

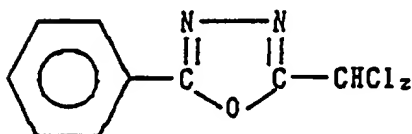
a-31



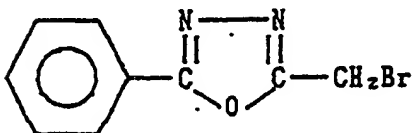
a-32



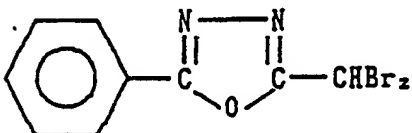
a-33



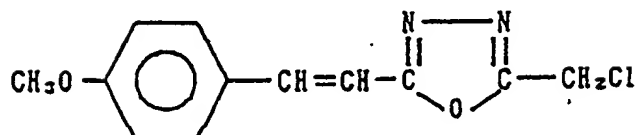
a-34



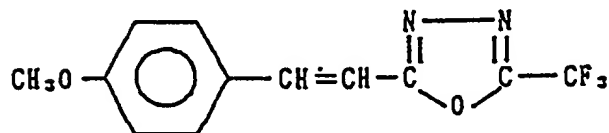
a-35



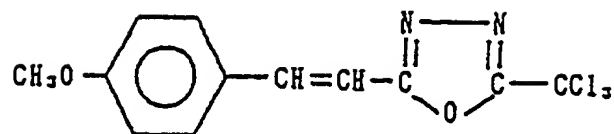
a-36



a-37

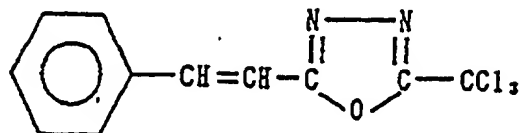


a-38



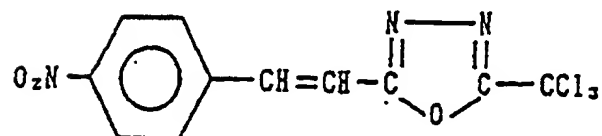
5

a-39



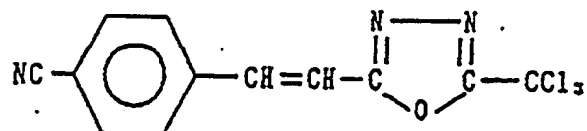
10

a-40



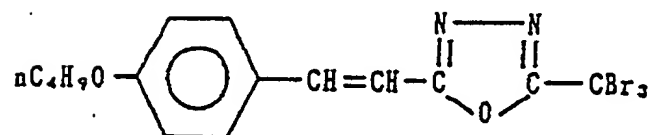
15

a-41



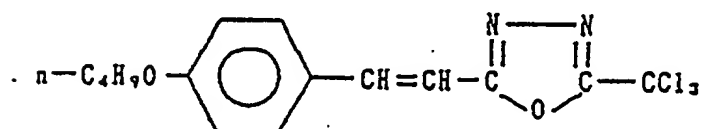
20

a-42



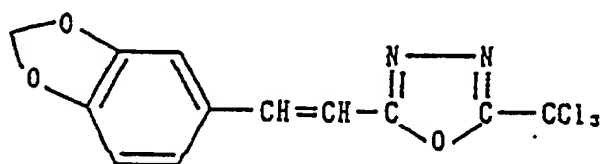
25

a-43



30

a-44



35

40

45

50

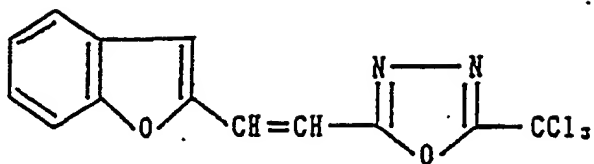
55

60

65

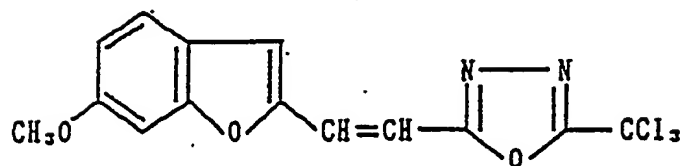
a-45

5



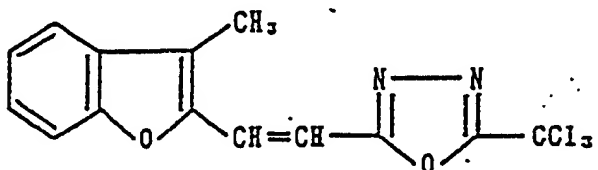
10 a-46

15



a-47.

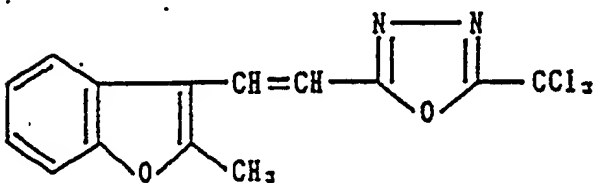
20



25

a-48

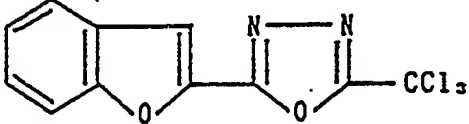
30



35

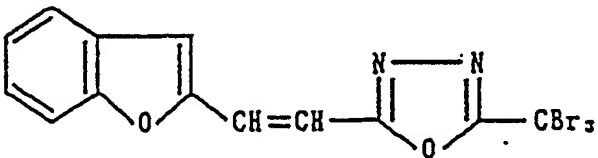
a-49

40



a-50

45



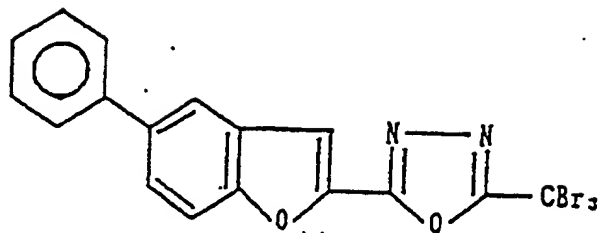
50

55

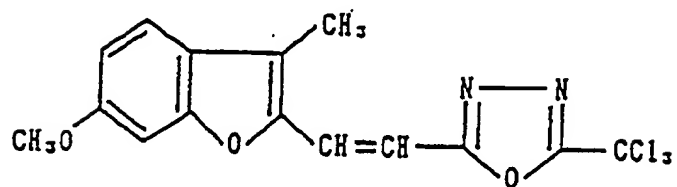
60

65

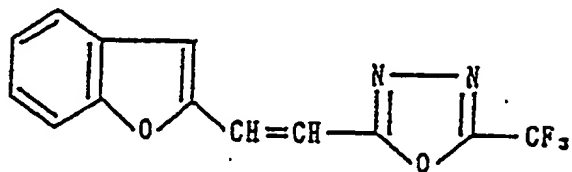
a-51



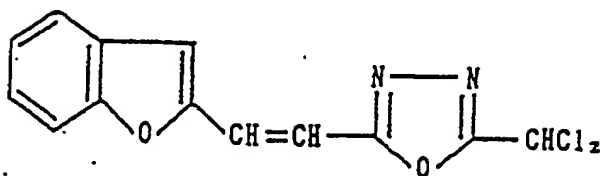
a-52



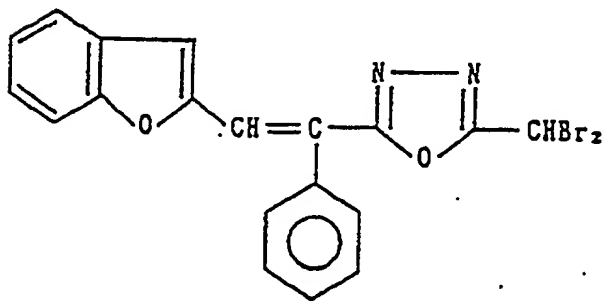
a-53



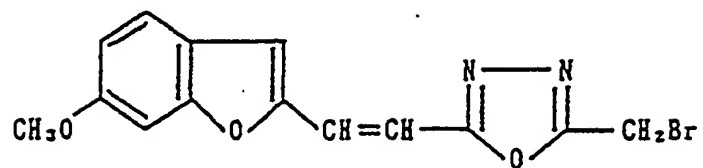
a-54



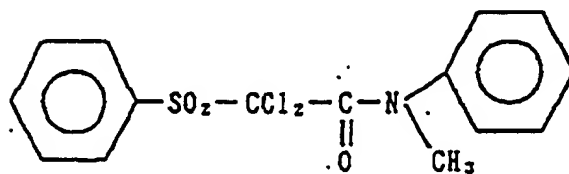
a-55



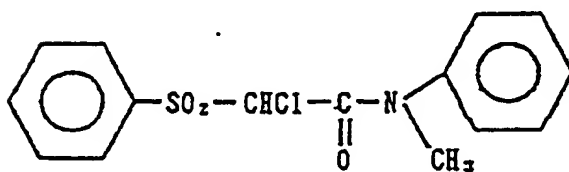
a-56



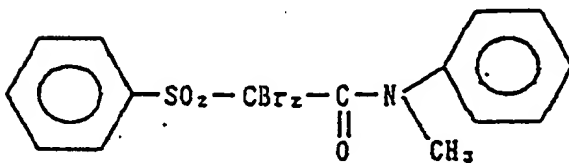
a-57



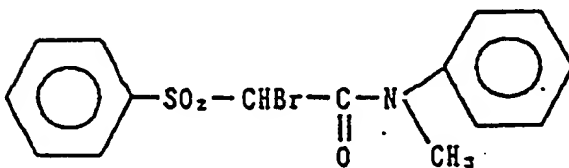
a-58



a-59

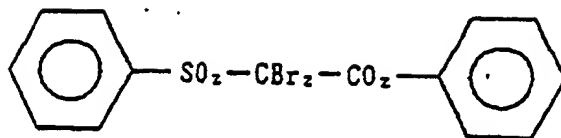


a-60



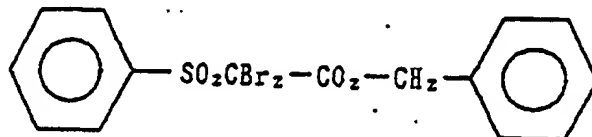


a-61



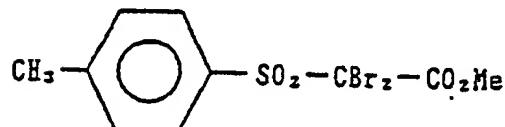
5

a-62



10

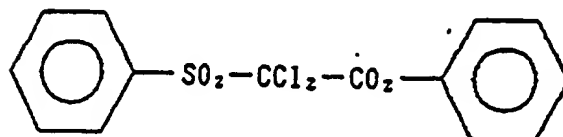
a-63



15

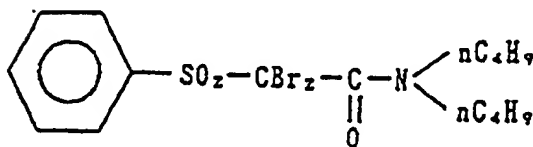
20

a-64



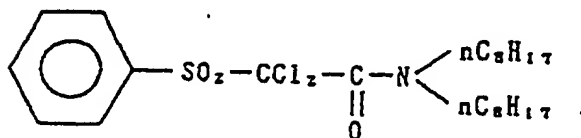
25

a-65



30

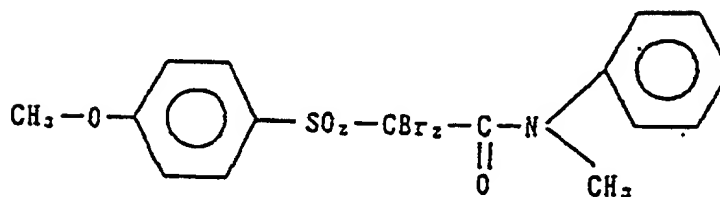
a-66



35

40

a-67



45

50

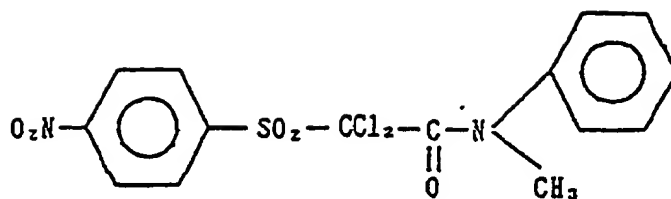
55

60

65

a-68

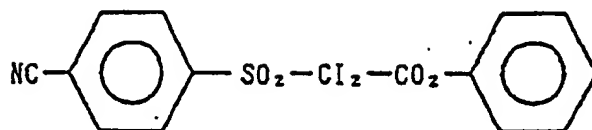
5



10

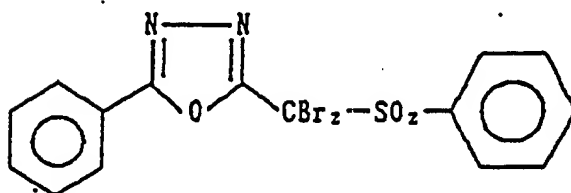
a-69

15



a-70

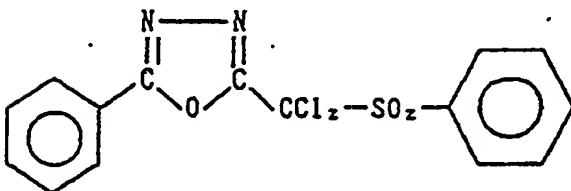
20



25

a-71

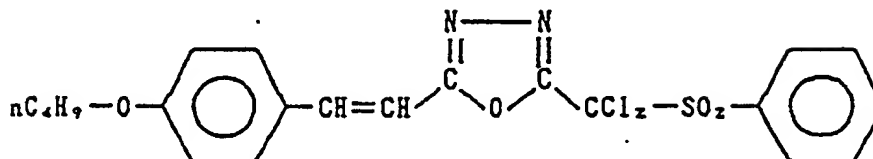
30



35

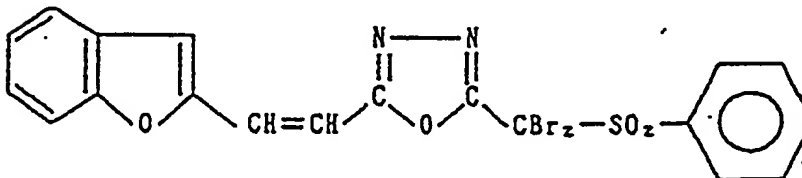
a-72

40



a-73

45

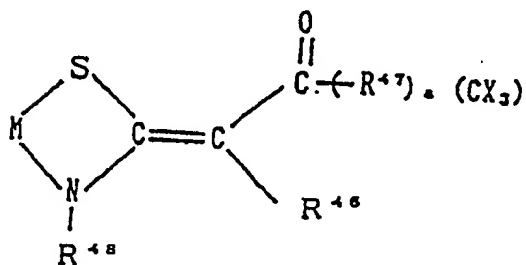


50

Verbindungen, wie sie in dem deutschen Patent 26 41 100 beschrieben sind, z. B. 4-(4-Methoxystyryl)-6-(3,3,3-trichloropropenyl)-2-pyron und 4-(3,4,5-Trimethoxystyryl)-5-trichloromethyl-2-pyron.

Verbindungen, wie sie in dem deutschen Patent 33 33 450 beschrieben sind, wie nachstehend angegeben:

60

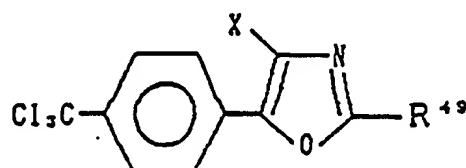


65

worin  $R^{47}$  für einen Benzolring und a für die Zahl 0 oder 1 stehen:

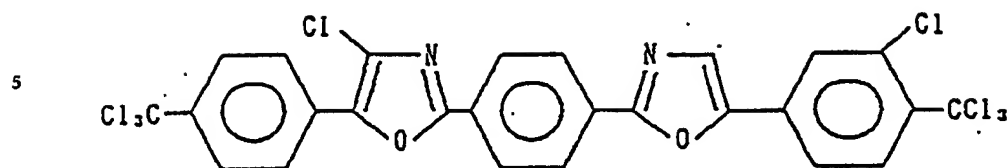
	$R^{48}$	M	$R^{46}$	a	$CX_1$	
a-74	$C_2H_5$	1,2-Phenylen	H	1	4- $CCl_3$	5
a-75	$CH_2C_6H_5$	1,2-Phenylen	H	1	4- $CCl_3$	10
a-76	$C_2H_5$	1,2-phenylen	H	1	3- $CCl_3$	
a-77	$C_2H_5$	1,2-phenylen	H	1	4- $CF_3$	15
a-78	$C_2H_5$	5- $CH_3$ -1,2-Phenylen	H	0	$CCl_3$	
a-79	$CH_2C_6H_5$	1,2-phenylen	H	0	$CCl_3$	20
a-80	$C_2H_4OCH_3$	1,2-phenylen	H	1	4- $CCl_3$	

Verbindungen, wie sie in dem deutschen Patent 30 21 590 beschrieben sind, wie nachstehend angegeben: 25

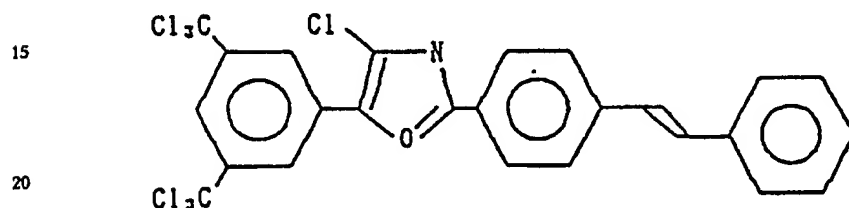


	$R^{49}$	X
a-81		Cl
a-82		Cl
a-83		Cl

a-84

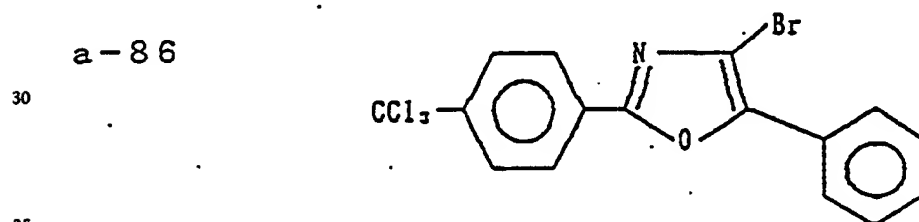


a-85

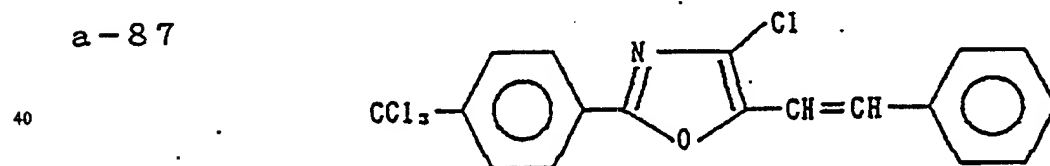


25 Verbindungen, wie sie in dem deutschen Patent 30 21 599 beschrieben sind, wie nachstehend angegeben:

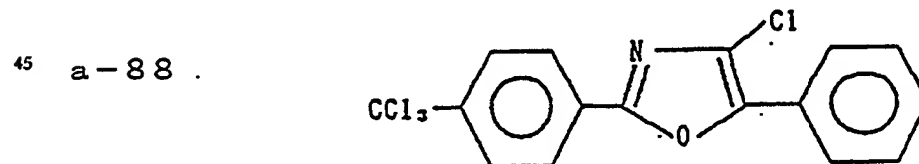
a-86



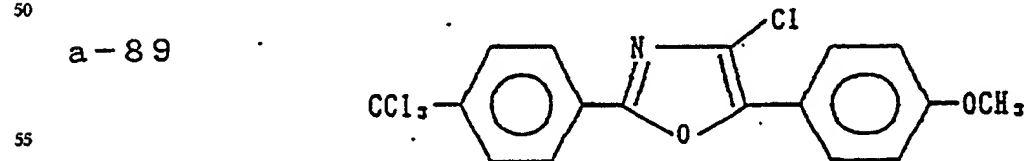
a-87



a-88



a-89



Die als Komponente (b) erfindungsgemäß verwendete Keton-Verbindung der Formel (II) wird nachstehend beschrieben.

60 In der Formel (II) stehen  $R^{10}$  und  $R^{11}$  jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder  $R^{10}$  und  $R^{11}$  können miteinander kombiniert sein unter Bildung eines Ringes zusammen mit dem Kohlenstoffatom wie in der nachstehend beispielhaft angegebenen Verbindung b-6, und zu Beispielen für den Ring gehören Cyclohexan und Cyclohexanon. Der durch  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  und das Kohlenstoffatom gebildete Ring kann eine divalente Gruppe sein, welche die Carbonylgruppe und die Morpholinogruppe verbindet, und zu Beispielen für die divalente Gruppe gehören eine p-Phenylengruppe, wie in der nachstehend beispielhaft angegebenen Verbindung b-10.

65 Ar steht für eine aromatische Gruppe, dargestellt durch die oben angegebene Formel und  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  stehen jeweils unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe 1

bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxylgruppe,  $-S-R^{18}$ ,  $-SO-R^{18}$  oder  $-SO_2-R^{18}$  (worin  $R^{18}$  für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine Alkenylgruppe steht).

$R^{17}$  steht für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Acylgruppe mit 2 bis 13 Kohlenstoffatomen.

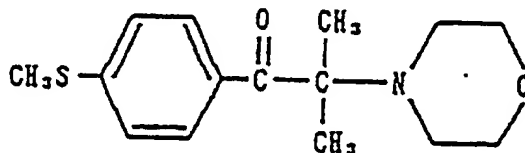
Diese Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Acylgruppen können jeweils weiter substituiert sein durch einen Substituenten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

$L^1$  steht für eine Bindung oder eine Alkylengruppe (z. B. Ethylen, Ethyldimethylaminoethylen). Wenn  $L^1$  eine Bindung bedeutet, steht mindestens einer der Reste  $R^{12}$  bis  $R^{16}$  für  $-S-R^{18}$  oder  $-SO-R^{18}$ .

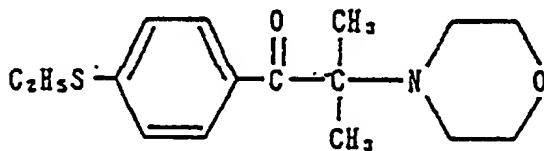
$Y^1$  steht für ein Wasserstoffatom oder eine substituierte Carbonylgruppe, dargestellt durch die vorstehend angegebene Formel, und in der Formel haben  $R^{10}$  und  $R^{11}$  die gleichen Bedeutungen wie oben angegeben.

Zu spezifischen Beispielen für die Keton-Verbindung gehören die folgenden Verbindungen, wie sie in dem US-Patent 4 318 791 und in der ungeprüften europäischen Patentpublikation 02 84 561 A beschrieben sind:

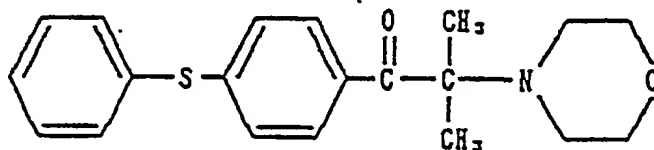
b-1



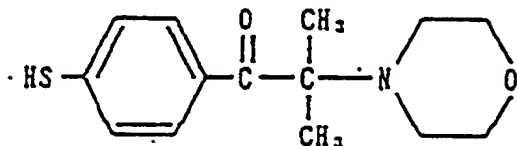
b-2



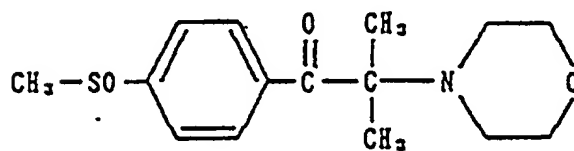
b-3



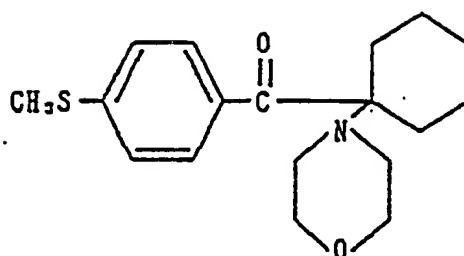
b-4



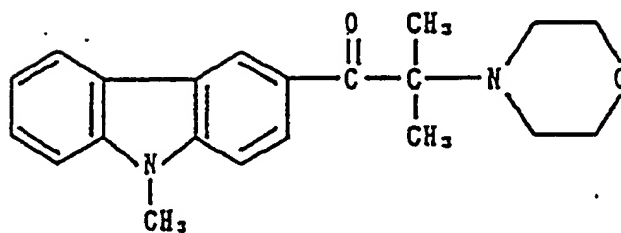
b-5



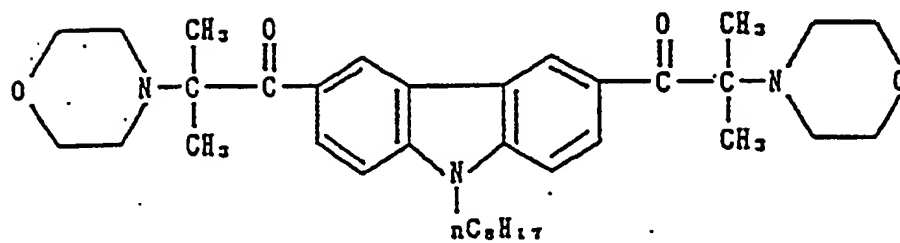
b-6



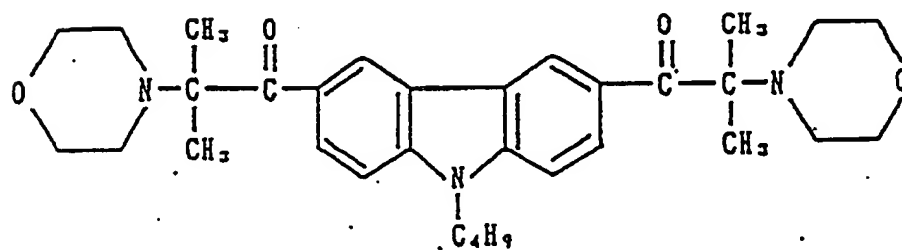
b-7



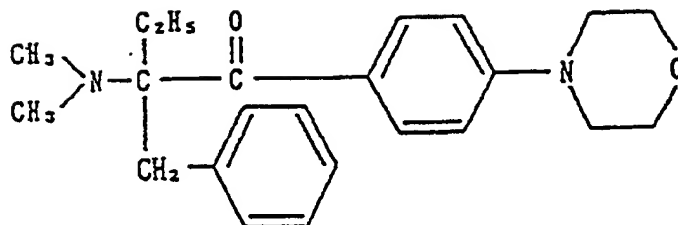
b-8



b-9



b-10



Die Ketoxim-Verbindung der Formel (III) für die erfindungsgemäße Verwendung als Komponente (c) wird nachstehend beschrieben.

In der Formel (III) stehen  $R^{19}$  und  $R^{20}$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils für eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe, eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine heterocyclische Gruppe, die einen Substituenten aufweisen oder eine ungesättigte Bindung enthalten kann. Zu spezifischen Beispielen für  $R^{19}$  und  $R^{20}$  gehören eine Allylgruppe, eine Phenylmethylgruppe, eine n-Butylgruppe, eine n-Dodecylgruppe, eine 2-Methoxyethoxyethylgruppe, eine 4-Methoxycarbonylphenylmethylgruppe, eine Methoxycarbonylmethylgruppe, eine Ethoxycarbonylmethylgruppe, eine 4-Methoxycarbonylbutylgruppe, eine 2-Methoxycarbonylethylgruppe, eine 3-Methoxycarbonylallylgruppe, eine Benzyloxycarbonylmethylgruppe, eine 4-Methoxyphenylgruppe, eine 4-Methylthiophenylgruppe und eine 4-Morpholinophenylgruppe.

$R^{21}$  und  $R^{22}$ , die gleich oder verschieden sein können, stehen jeweils für ein Wasserstoffatom, eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, die einen Substituenten aufweisen oder eine ungesättigte Bindung enthalten kann, für eine heterocyclische Gruppe, eine Hydroxylgruppe, eine substituierte Oxygruppe, eine Mercaptogruppe oder eine substituierte Thiogruppe, und zu spezifischen Beispielen für  $R^{21}$  und  $R^{22}$  gehört eine Methylgruppe.

$R^{23}$  und  $R^{24}$  stehen jeweils für ein Wasserstoffatom, eine aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, die einen Substituenten aufweisen oder eine ungesättigte Bindung enthalten kann, oder eine substituierte Carbonylgruppe.  $R^{23}$  und  $R^{24}$  können auch miteinander kombiniert sein unter Bildung eines Ringes und der Ring kann mindestens einen Vertreter aus der Gruppe  $-O-$ ,  $NR^{23}-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-NH-CO-$ ,  $-S-$  und  $-SO_2-$  in der verbindenden Hauptkette enthalten und enthält 2 bis 8 Kohlenstoffatome.

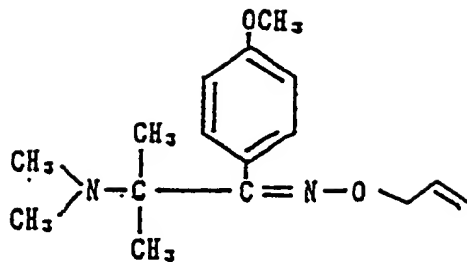
Zu spezifischen Beispielen für  $R^{23}$  und  $R^{24}$  gehört eine Methylgruppe und zu spezifischen Beispielen für den durch  $R^{23}$  und  $R^{24}$  gebildeten Ring gehört ein Morpholinring.

Zu spezifischen Beispielen für die Komponente (c) gehören die folgenden Verbindungen, die Erfindung ist darauf jedoch nicht beschränkt:

c-1

5

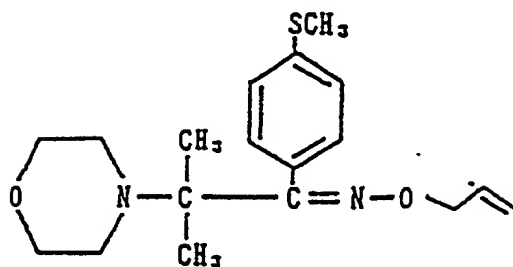
10



c-2

15

20

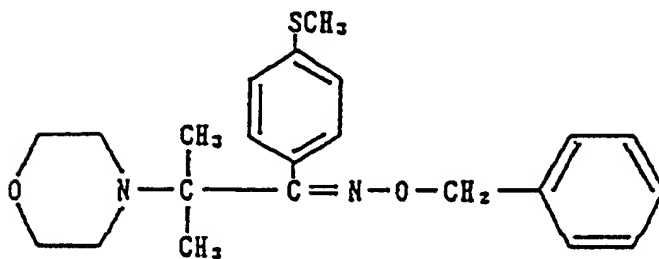


25

c-3

30

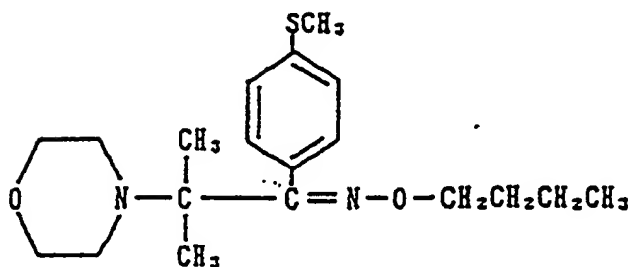
35



40 c-4

45

50



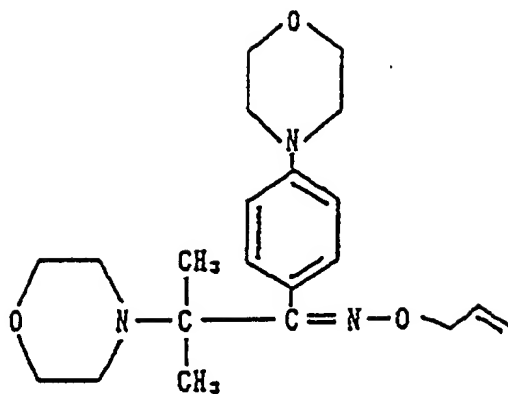
55

60

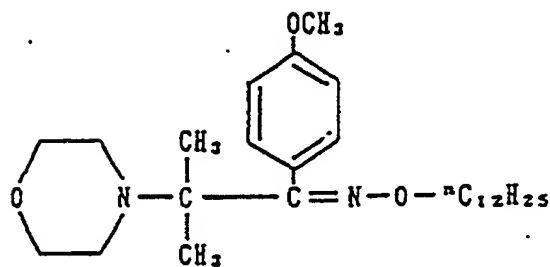
65



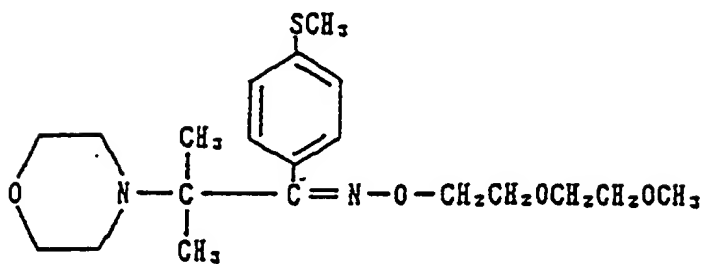
c-5



c-6



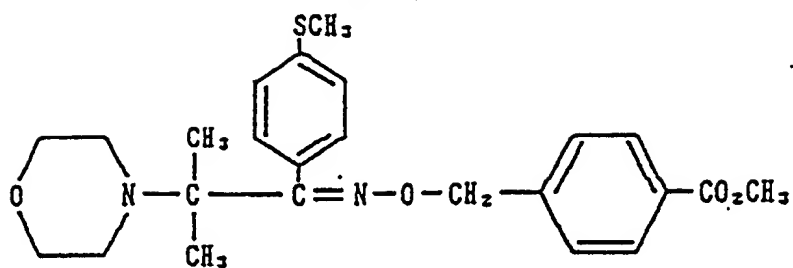
c-7



c-8

5

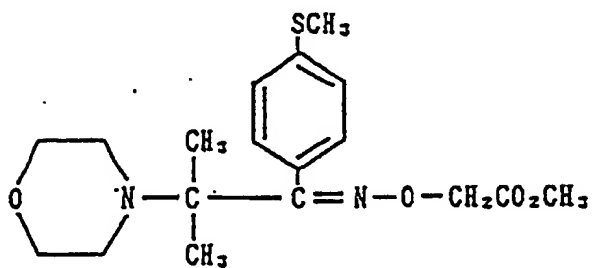
10



c-9

15

20



25

30

35

40

45

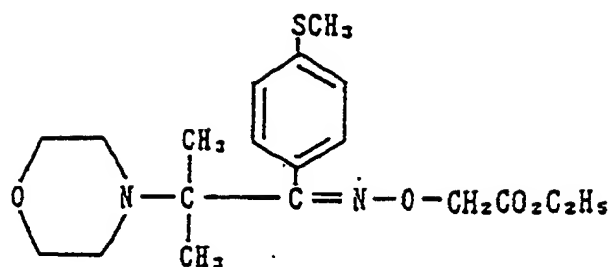
50

55

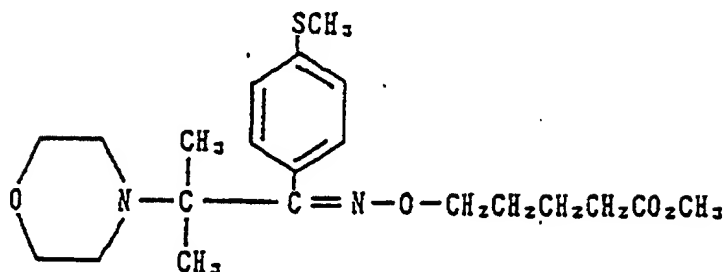
60

65

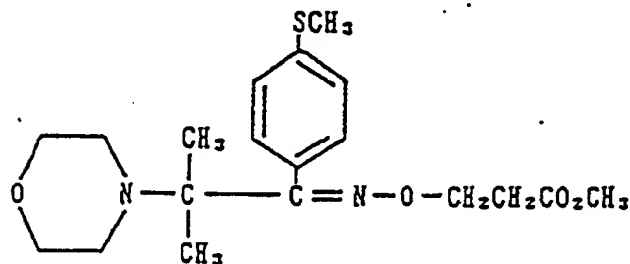
c-10



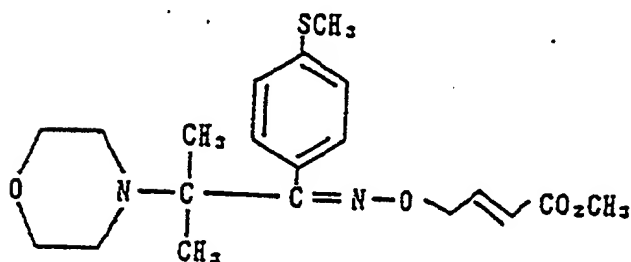
c-11



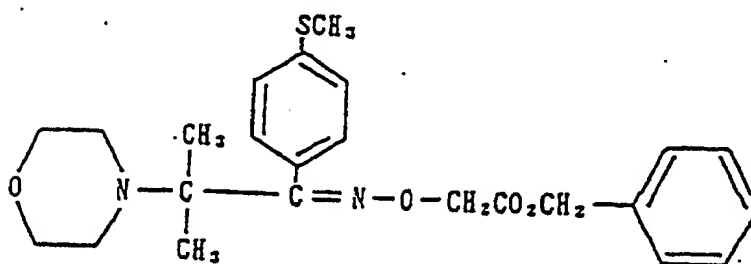
c-12



c-13



c-14



Das als Komponente (d) erfindungsgemäß verwendete organische Peroxid umfaßt Verbindungen, die im Molekül eine Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung aufweisen. Zu Beispielen dafür gehören Methylethylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, 3,3,5-Trimethylcyclohexanonperoxid, Methylcyclohexanonperoxid, Acetylacetanperoxid, 1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis(t-butylperoxy)cyclohexan, 2,2-Bis(t-butylperoxy)-butan, t-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Diisopropylbenzohydroperoxid, Paramethanhydroperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid, 1,1,3,3-Tetramethylbutylhydroperoxid, Di-t-butylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Dicumylperoxid, Bis(t-butylperoxyisopropyl)benzol, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan, 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexin-3, Acetylperoxid, Isobutyrylperoxid, Octanoylperoxid, Decanoylperoxid, Lauroylperoxid, 3,5,5-Trimethylhexanoylperoxid, Bernsteinsäureperoxid, Benzoylperoxid, 2,4-Dichlorobenzoylperoxid, Metatoluoylperoxid, Diisopropylperoxydicarbonat, Di-2-ethylhexylperoxydicarbonat, Di-2-ethoxyethylperoxy-

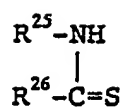
dicarbonat, Dimethoxyisopropylperoxycarbonat, Di(3-methyl-3-methoxybutyl)peroxydicarbonat, t-Butylperoxyacetat, t-Butylperoxypivalat, t-Butylperoxyneodecanoat, t-Butylperoxyoctanoat, t-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, t-Butylperoxylaurat, t-Butylperoxybenzoat, Di-t-butylperoxyisophthalat, 2,5-Dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexan, t-Butylperoxymaleat, t-Butylperoxyisopropylcarbonat, 3,3',4,4'-Tetra(t-butylperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3',4,4'-Tetra(t-amylperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3',4,4'-Tetra(t-hexylperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3',4,4'-Tetra(t-octylperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3',4,4'-Tetra(cumylperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3',4,4'-Tetra(p-isopropylcumylperoxycarbonyl)benzophenon, Carbonyl-di(t-butylperoxydihydrogendiphtalat) und Carbonyl-di(t-hexylperoxydihydrogendiphtalat).

Unter diesen bevorzugt sind die Peroxidester, wie 3,3',4,4'-Tetra(t-butylperoxycarbonyl)benzophenon (nachstehend manchmal als "d-1" bezeichnet), 3,3',4,4'-Tetra(t-amylperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3',4,4'-Tetra(t-hexylperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3',4,4'-Tetra(t-octylperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3',4,4'-Tetra(cumylperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3',4,4'-Tetra(p-isopropylcumylperoxycarbonyl)benzophenon und Di-t-butylperoxyisophthalat.

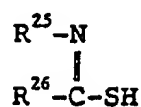
Die erfindungsgemäß als Komponente (e) verwendete Thioverbindung wird dargestellt durch die (vorstehend beschriebene) Formel (IV).

In der Formel (IV) steht  $R^{25}$  für eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe und  $R^{26}$  steht für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe. Die durch  $R^{25}$  oder  $R^{26}$  dargestellte Alkylgruppe ist vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Die durch  $R^{25}$  dargestellte Arylgruppe ist vorzugsweise eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl und Naphthyl, und die substituierte Arylgruppe umfaßt die vorstehend beschriebene Arylgruppe, die substituiert ist durch ein Halogenatom, wie Chlor, eine Alkylgruppe, wie Methyl oder eine Alkoxygruppe, wie Methoxy oder Ethoxy.  $R^{25}$  und  $R^{26}$  können miteinander kombiniert sein unter Bildung einer Atomgruppe, die für die Vervollständigung eines heterocyclischen Ringes erforderlich ist, der einen kondensierten Ring aufweisen kann, zusammen mit dem Kohlenstoffatom und dem Stickstoffatom. In diesem Fall gehört zu Beispielen für den kondensierten Ring ein Benzolring.

Spezifische Beispiele für die durch die Formel (IV) dargestellte Thioverbindung sind nachstehend angegeben. Nachstehend wird die Formel (IV) erneut angegeben und spezifische Beispiele dafür sind durch die Kombinationen von  $R^{25}$  oder dgl. in der Formel (IV) dargestellt:



oder



(IV)

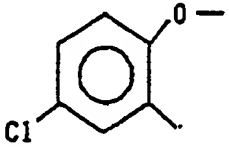
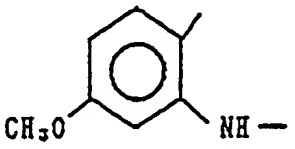
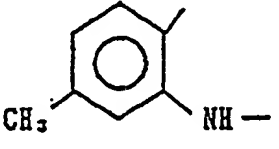
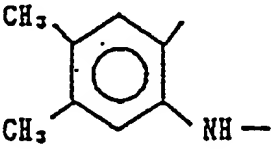
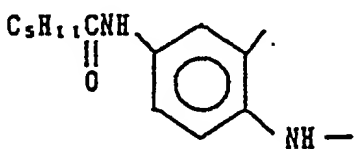
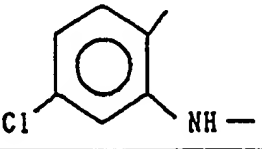
5

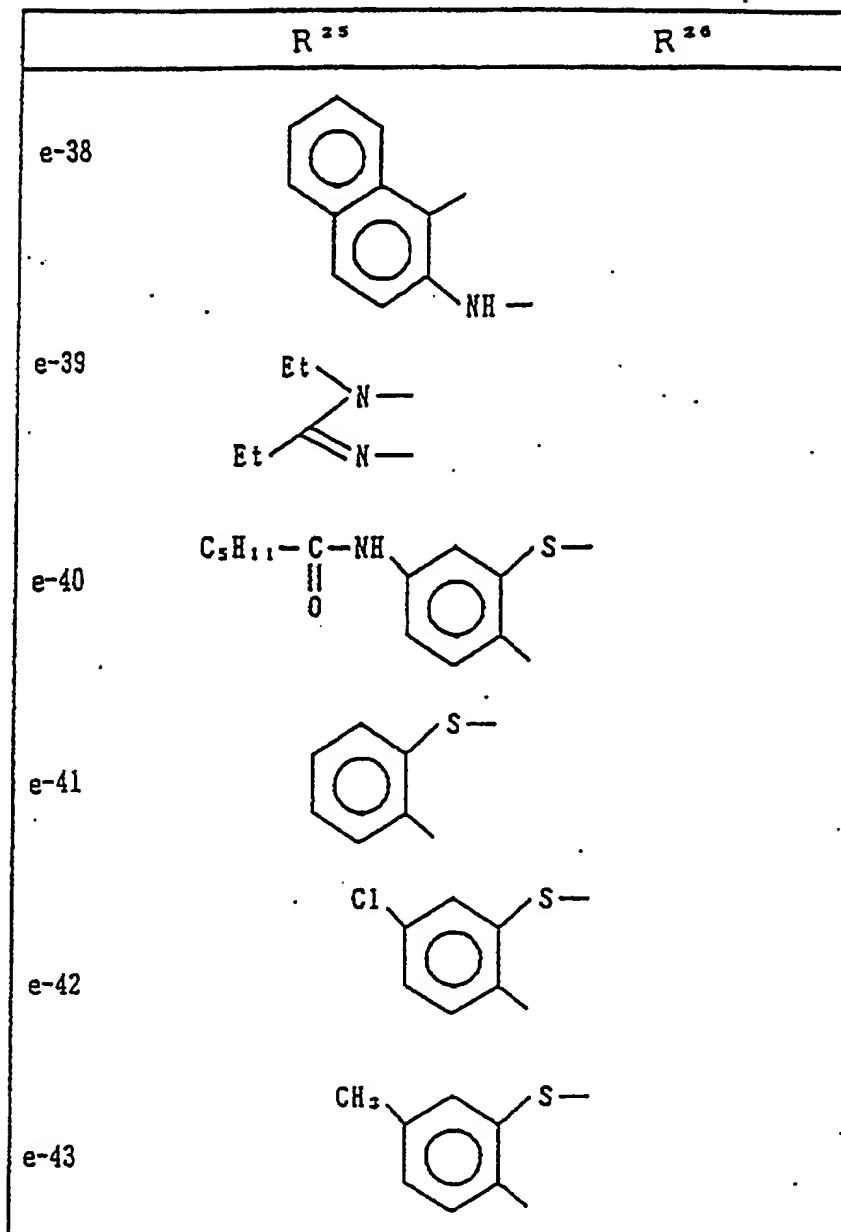
	$\text{R}^{25}$	$\text{R}^{26}$	
e-1	H	H	10
e-2	H	CH <sub>3</sub>	
e-3	CH <sub>3</sub>	H	
e-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	15
e-5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
e-6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
e-7	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	CH <sub>3</sub>	
e-8	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	20
e-9	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
e-10	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
e-11	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25
e-12	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	
e-13	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
e-14	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
e-15	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>		30
e-16	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S-		
e-17	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -S-		
e-18	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-S-		35
e-19	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-		
e-20	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -S-		
e-21	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O-		
e-22	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -O-		40
e-23	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-		
e-24	-CH=CH-N(CH <sub>3</sub> )-		
e-25	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> S-		45
e-26	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-S-		
e-27	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O-		
e-28	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		
e-29	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-		50
e-30	-N=C(SCH <sub>3</sub> )-S-		
e-31	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH-		

55

60

65

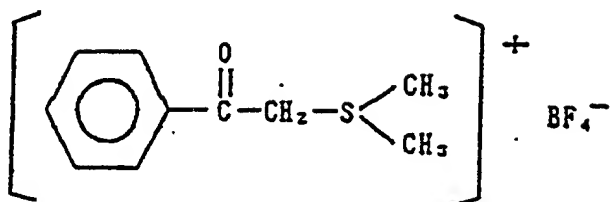
	$R^{25}$	$R^{26}$
e-32		
e-33		
e-34		
e-35		
e-36		
e-37		



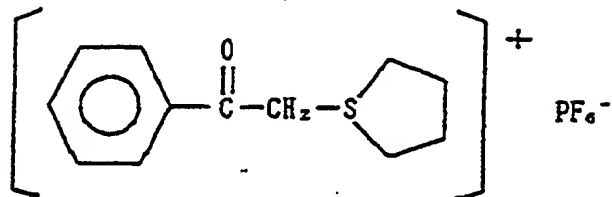
Zu Beispielen für das erfindungsgemäß als Komponente (f) verwendete Hexaarylbiimidazol gehören 2,2'-Bis(o-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol (nachstehend gelegentlich als "f-1" bezeichnet), 2,2'-Bis(o-bromophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol, 2,2'-Bis(o,p-dichlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol, 2,2'-Bis(o-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetra(m-methoxyphenyl)biimidazol, 2,2'-Bis(o,o'-dichlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol, 2,2'-Bis(o-nitrophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol, 2,2'-Bis(o-methylphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol und 2,2'-Bis(o-trifluoromethylphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol. Zu Beispielen für den Ketoximester gehören 3-Benzoyloxyiminobutan-2-on, 3-Acetoxyiminobutan-2-on, 3-Propionyloxyiminobutan-2-on, 2-Acetoxyiminopentan-3-on, 2-Acetoxyimino-1-phenylpropan-1-on, 2-Benzoyloxyimino-1-phenylpropan-1-on, 3-p-Toluolsulfonyloxyiminobutan-2-on und 2-Ethoxycarbonyloxyimino-1-phenylpropan-1-on.

Das erfindungsgemäß als Komponente (g) verwendete aromatische Oniumsalz umfaßt aromatische Oniumsalze von Elementen, die zu den Gruppen 15(5B), 16(6B) und 17(7B) des Periodischen Systems der Elemente gehören, insbesondere die Oniumsalze von N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te und I. Zu Beispielen für das aromatische Oniumsalz gehören die Verbindungen, wie sie in JP-B-52-14277, in JP-B-52-14278 und JP-B-52-14279 beschrieben sind. Spezifische Beispiele dafür sind nachstehend angegeben:

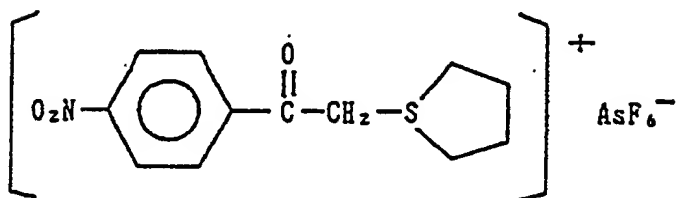
g-1



g-2

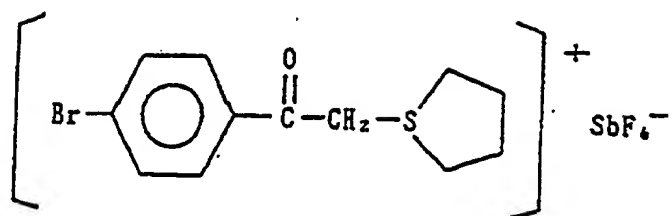


g-3



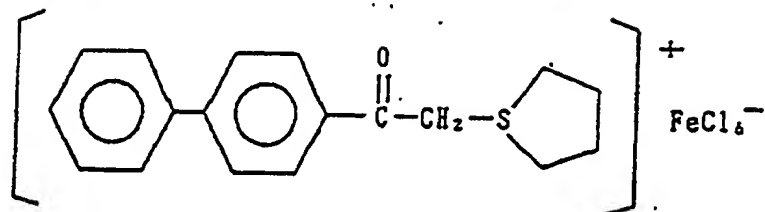


g-4



5

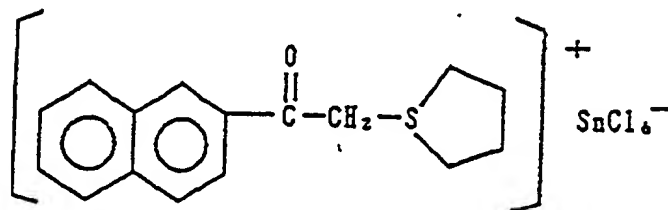
g-5



10

15

g-6

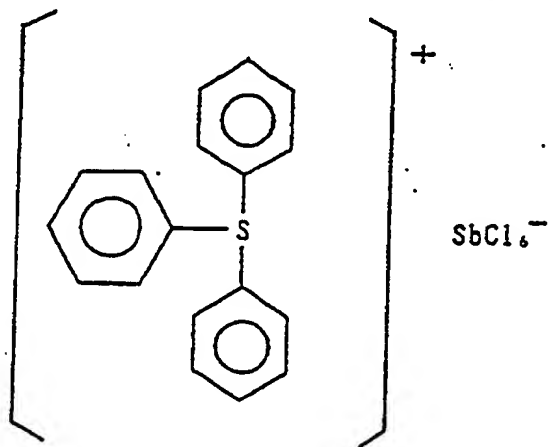


20

25

30

g-7



35

40

45

50

55

60

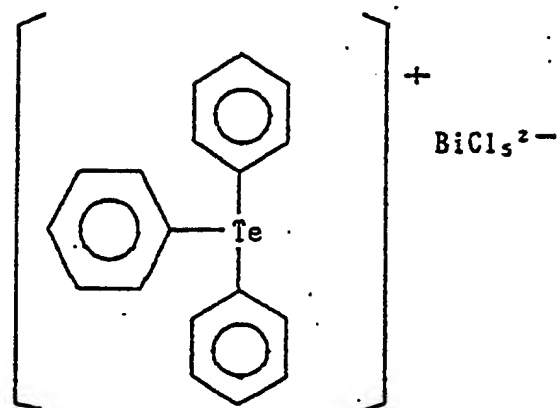
65

g-8

5

10

15

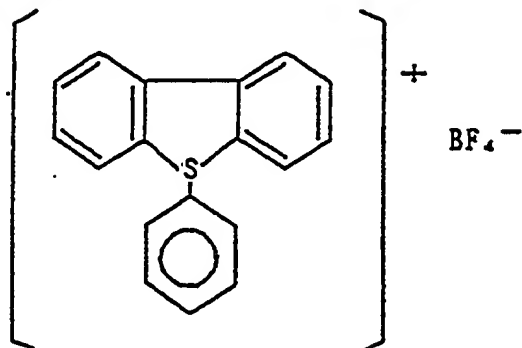


g-9

20

25

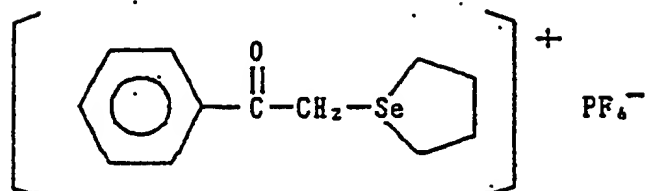
30



g-10

35

40



g-11

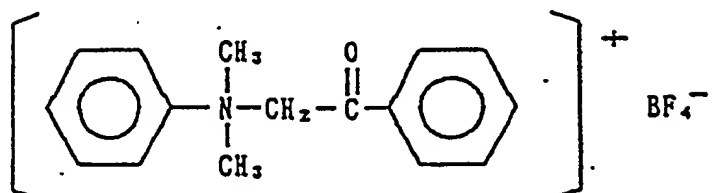
45

50

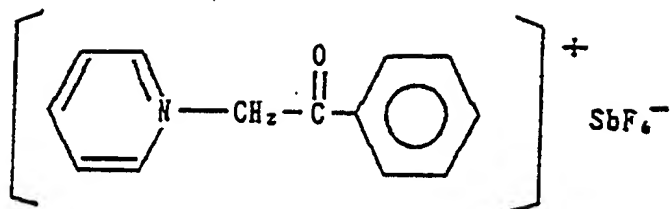
55

60

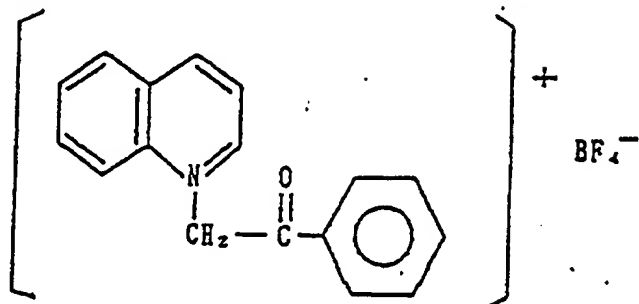
65



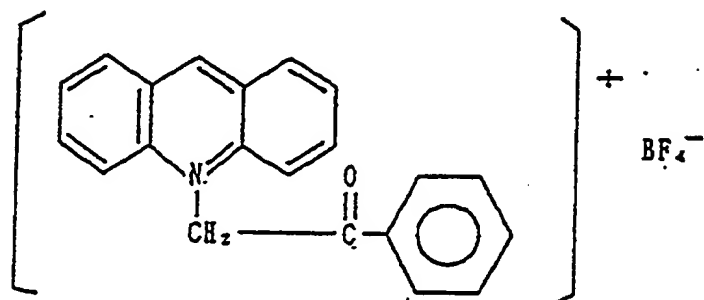
g-12



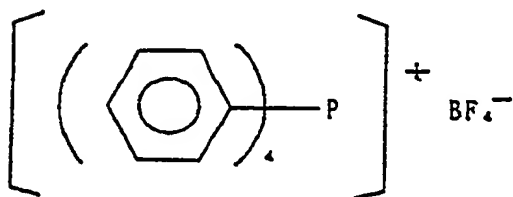
g-13



g-14

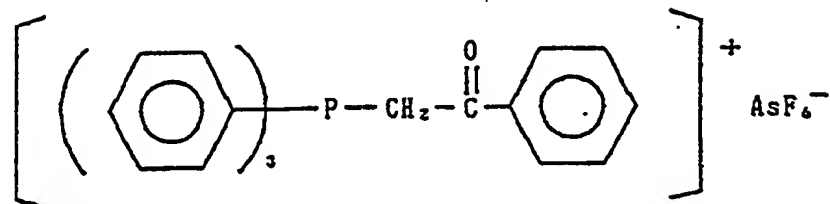


g-15



g-16

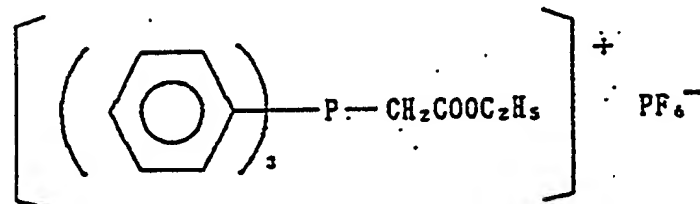
5



10

g-17

15



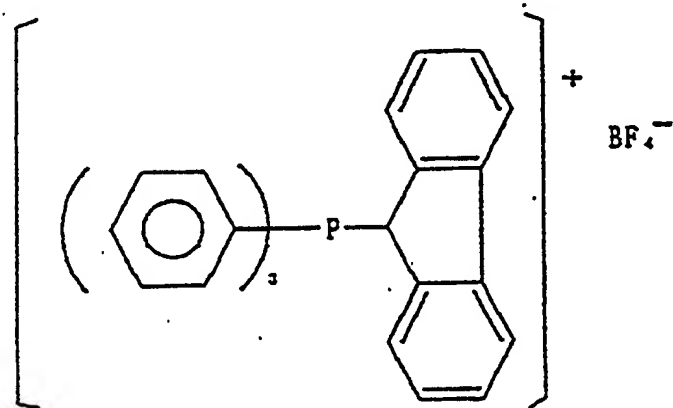
20

g-18

25

30

35



40

g-19

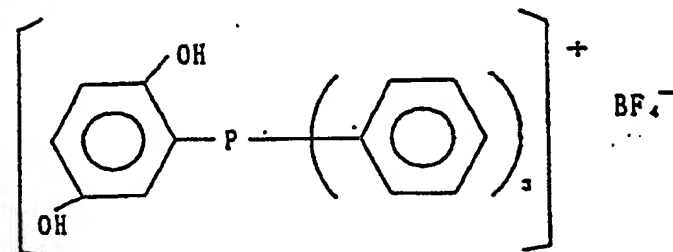
45

50

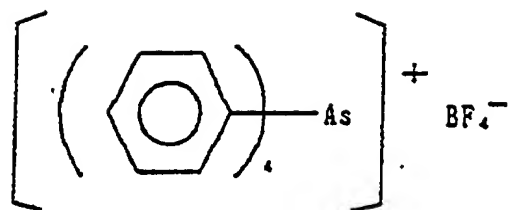
55

60

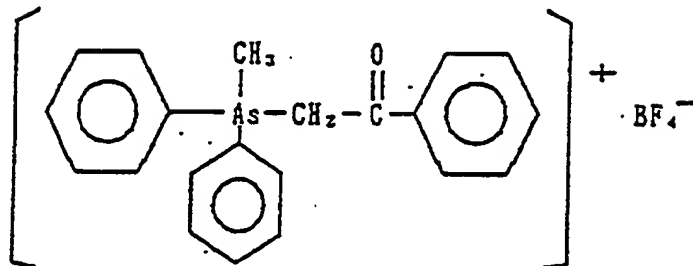
65



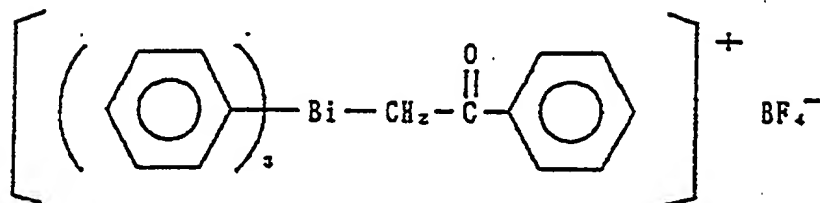
g-20



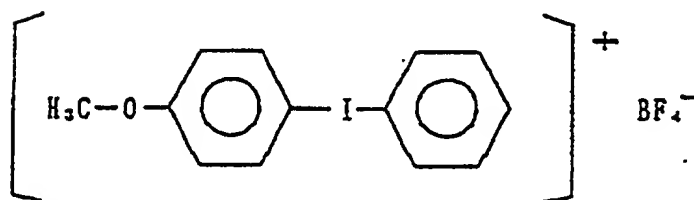
g-21



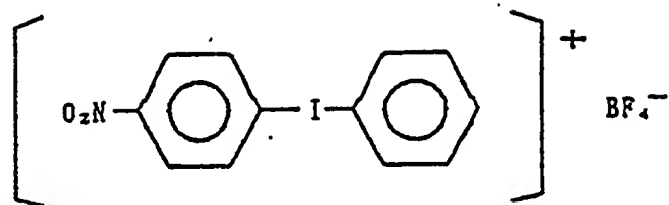
g-22



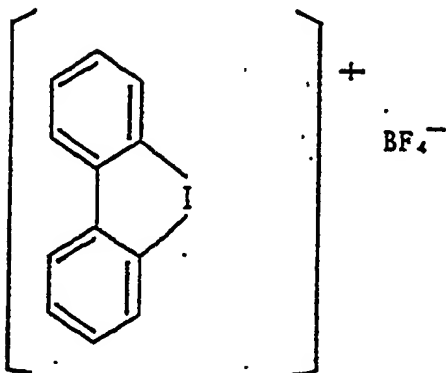
g-23



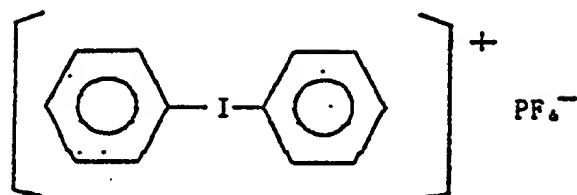
g-24



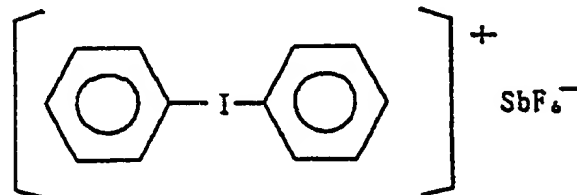
g-25



g-26



g-27



Unter diesen bevorzugt sind die Verbindungen des  $\text{BF}_4$ -Salzes und des  $\text{PF}_6$ -Salzes, insbesondere ein  $\text{BF}_4$ -Salz und ein  $\text{PF}_6$ -Salz eines aromatischen Iodidsalzes.

Zu Beispielen für den als Komponente (h) erfindungsgemäß verwendeten Ketoximester gehören 3-Benzoyloxyiminobutan-2-on (nachstehend gelegentlich als "h-1" bezeichnet), 3-Acetoxyiminobutan-2-on, 3-Propionyloxyiminobutan-2-on, 2-Acetoxyiminopentan-3-on, 2-Acetoxyimino-1-phenylpropan-1-on, 2-Benzoyloxyimino-1-phenylpropan-1-on, 3-p-Toluolsulfonyloxyiminobutan-2-on und 2-Ethoxycarbonyloxyimino-1-phenylpropan-1-on.

Diese Additive (a) bis (h) können einzeln oder in Form einer Kombination von zwei oder mehr derselben verwendet werden. Die verwendete Menge beträgt zweckmäßig 0,05 bis 100 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 80 Gew.-Teile, insbesondere 3 bis 50 Gew.-Teile, auf 100 Gew.-Teile der Verbindung, die eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält das obengenannte Photopolymerisations-Initiierungssystem in der Regel in einer geringeren Konzentration. Wenn das System in einer übermäßig hohen Konzentration darin enthalten ist, ergeben sich daraus Nachteile, z. B. das Ausblenden bzw. Überblenden von wirksamen Lichtstrahlen. Das erfindungsgemäße Photopolymerisations-Initiierungssystem, d. h. die Gesamtmenge von Sensibilisierungsfarbstoff der Formel (I), Titanocen-Verbindung und den Verbindungen (a) bis (h), wird vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 60 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der photopolymerisierbaren Verbindung, die eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthält und eines linearen organischen hochmolekularen Polymers, das gewünschtenfalls zugegeben wird, verwendet.

Die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung enthält vorzugsweise ein lineares organisches hochmolekulares Polymer als Bindemittel.

Das "lineare organische hochmolekulare Polymer" kann irgendeine Verbindung sein, so lange sie ein lineares organisches hochmolekulares Polymer ist, das mit der polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindung verträglich (kompatibel) ist. Vorzugsweise wird ein in Wasser oder alkalischem Wasser lösliches oder in Wasser quellbares lineares organisches hochmolekulares Polymer ausgewählt, das in Wasser oder in alkalischem Wasser entwickelt werden kann. Das lineare organische hochmolekulare Polymer wird nicht nur als filmbildendes Agens der Zusammensetzung, sondern auch als Wasser-, Alkalischwasser- oder organischer Lösungsmittel-Entwickler verwendet, der in geeigneter Weise je nach dem Verwendungszweck ausgewählt wird. Wenn beispielsweise kein wasserlösliches organisches hochmolekulares Polymer verwendet wird, kann eine Wasser-Entwicklung durchgeführt werden. Diese Art von linearem organischem hochmolekularem Polymer umfaßt ein Additionspolymer, das eine Carbonsäuregruppe an der Seitenkette enthält, und zu Beispielen dafür gehören ein Methacrylsäure-Copolymer, ein Acrylsäure-Copolymer, ein Itaconsäure-Copolymer, ein Crotonsäure-Copolymer, ein Maleinsäure-Copolymer und ein teilweise verestertes Maleinsäure-Copolymer, wie in JP-A-59-44615, JP-B-54-34327, JP-B-58-12577, JP-B-54-25957, JP-A-54-92723, JP-A-59-53836 und JP-A-59-71048 beschrieben. Außerdem gehört dazu ein saures Cellulose-Derivat, das in entsprechender Weise eine Carbonsäuregruppe an der Seitenkette aufweist. Ein Additionsprodukt eines cyclischen Säureanhydrids an ein Additionspolymer mit einer Hydroxylgruppe ist ebenfalls geeignet.

Unter diesen sind ein [Benzyl(meth)acrylat/(Meth)Acrylsäure/anderes additionspolymerisierbares Vinylmonomer, falls gewünscht]-Copolymer und ein [Allyl(meth)acrylat/(Meth)Acrylsäure/anderes additionspolymerisierbares Vinylmonomer, falls gewünscht]-Copolymer bevorzugt. Außerdem sind als wasserlösliches lineares organisches Polymer verwendbar Polyvinylpyrrolidon und Polyethylenoxid. Geeignet ist ferner auch ein alkohollösliches Nylon und ein Polyether von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan mit Epichlorhydrin zur Erhöhung der Festigkeit des gehärteten Films. Vorzugsweise hat das lineare organische hochmolekulare Polymer ein gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht von 5000 bis 1 000 000, besonders bevorzugt von 10 000 bis 200 000. Das vorstehend beschriebene lineare organische hochmolekulare Polymer kann in einer beliebigen Menge der Gesamt-Zusammensetzung zugemischt werden. Wenn jedoch die zugemischte Menge 90 Gew.-% übersteigt, können dadurch Nachteile entstehen in bezug auf die Festigkeit (Stärke) eines erzeugten Bildes oder dgl. Die zugemischte Menge beträgt vorzugsweise 30 bis 85 Gew.-%. Das Gewichtsverhältnis zwischen der photopolymerisierbaren Verbindung, die eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist, und dem linearen organischen hochmolekularen Polymer beträgt vorzugsweise 1/9 bis 7/3, besonders bevorzugt 3/7 bis 5/5.

Erfindungsgemäß wird außer den obengenannten Grund-Komponenten vorzugsweise eine geringe Menge eines thermischen Polymerisations-Inhibitors zugegeben, um eine unnötige thermische Polymerisation der polymerisierbaren Verbindung mit einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung während der Herstellung oder Lagerung der lichtempfindlichen Zusammensetzung zu verhindern. Zu geeigneten Beispielen für den thermischen Polymerisationsinhibitor gehören Hydrochinon, p-Methoxyphenol Di-t-butyl-p-cresol, Pyrogallol, t-Butylcatechol, Benzochinon, 4,4'-Thiobis(3-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-t-butylphenol) und N-Nitrosophenylhydroxylamin-Primär-Cersalz. Die Zugabemenge des thermischen Polymerisationsinhibitors beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung. Gewünschtenfalls kann auch ein höheres Fettsäure-Derivat, beispielsweise eine Behensäure und ein Behensäureamid, zugegeben werden und in ungleichmäßiger Verteilung auf der Oberfläche der lichtempfindlichen Schicht während des Trocknungsverfahrens nach dem Beschichten vorhanden sein, so daß die Polymerisationsinhibierung aufgrund von Sauerstoff verhindert werden kann. Die Zugabemenge des höheren Fettsäure-Derivats beträgt vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung.

Außerdem kann ein Farbstoff oder ein Pigment zugegeben werden, um die lichtempfindliche Schicht anzufärben. Zu Beispielen für das Färbemittel gehören ein Pigment auf Phthalocyanin-Basis, ein Pigment auf Azobasis, Ruß und Titanoxid, und ein Farbstoff, wie Ethyl-Violett, Kristall-Violett, ein Farbstoff auf Azobasis, ein Farbstoff auf Anthrachinon-Basis und ein Farbstoff auf Cyanin-Basis. Die Zugabemenge des Farbstoffes oder des Pigments beträgt vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung. Außerdem kann ein organischer Füllstoff oder andere bekannten Zusätze, beispielsweise ein Weichmacher, zugegeben werden, um die physikalischen Eigenschaften des gehärteten Films zu verbessern.

Zu Beispielen für den Weichmacher gehören Dioctylphthalat, Didodecylphthalat, Triethylenglycoldicaprylat, Dimethylglycolphthalat, Triethylphosphat, Dioctyladipat, Dibutylsebacat und Triacetylglycerin, und wenn ein Bindemittel verwendet wird, kann der Weichmacher in einer Menge von 10 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbindung mit einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung und des Bindemittels, zugegeben werden.

Die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung wird in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gelöst und dann in Form einer Schicht auf einen Träger aufgebracht. Zu Beispielen für geeignete Lösungsmittel gehören Aceton, Methylethylketon, Cyclohexan, Ethylacetat, Ethylendichlorid, Tetrahydrofuran, Toluol, Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonoethylether, Ethylenglycoldimethylether, Propylenglycolmonomethylether, Propylenglycolmonoethylether, Acetylacetone, Cyclohexanon, Diacetonalkohol, Ethylenglycolmonomethyletheracetat, Ethylenglycolethyletheracetat, Ethylenglycolmonoisopropylether, Ethylenglycolmonobutyletheracetat, 3-Methoxypropanol, Methoxymethoxyethanol, Diethylenglycolmonomethylether, Diethylenglycolmonoethylether, Diethylenglycoldimethylether, Diethylenglycoldiethylether, Propylenglycolmonomethyletheracetat, Propylenglycolmonoethyletheracetat, 3-Methoxypropylacetat, N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid,  $\gamma$ -Butyrolacton, Methylacetat und Ethylacetat. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in Form einer Kombination verwendet werden. Die Feststoff-Konzentration in der Beschichtungslösung beträgt zweckmäßig 2 bis 50 Gew.-%.

Die Beschichtungsmenge (Bedeckungsmenge), ausgedrückt durch das Gewicht nach dem Trocknen, beträgt vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 10 g/m<sup>2</sup>, insbesondere 0,5 bis 5 g/m<sup>2</sup>.

Als vorstehend beschriebener Träger wird ein dimensionsbeständiges blatt- bzw. plattenförmiges Material verwendet. Zu Beispielen für geeignete dimensionsbeständige plattenförmige Materialien gehören Papier, mit Kunststoffen (wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol) laminiertes Papier, eine Folie aus einem Metall wie Aluminium (einschließlich einer Aluminium-Legierung), Zink und Kupfer, ein Kunststoffilm aus beispielsweise Cellulosediacetat, Cellulosetriacetat, Cellulosepropionat, Cellulosebutyrat, Celluloseacetatbutyrat, Cellulosenitrat, Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Polycarbonat und Polyvinylacetal, und Papier oder ein Kunststoffilm, der laminiert oder bedampft ist mit dem vorstehend beschriebenen Metall. Unter diesen Trägern ist eine Aluminiumplatte (Aluminiumfolie) besonders bevorzugt, weil sie in einem extremen Umfang dimensionsbeständig und außerdem billig ist. Bevorzugt sind auch Verbundfolien (-platten), die erhalten werden durch Aufkleben einer Aluminiumfolie auf einen Polyethylenterephthalatfilm, wie in JP-B-48-18327 beschrieben.

Ein Träger, der eine Metall-Oberfläche, insbesondere eine Aluminium-Oberfläche, aufweist, wird vorzugsweise einer Oberflächenbehandlung, z. B. einer Aufrauungsbehandlung, einer Behandlung durch Eintauchen in eine wäßrige Lösung von Natriumsilicat, Kaliumfluorozirkonat oder Phosphat oder einer anodischen Oxidations-Behandlung unterworfen.

Eine Aluminiumplatte, die einer Aufrauungs-Behandlung und danach einer Behandlung durch Eintauchen in eine wäßrige Natriumsilicat-Lösung unterzogen worden ist, kann bevorzugt verwendet werden. Außerdem kann zweckmäßig eine Aluminiumplatte verwendet werden, die einer anodischen Oxidations-Behandlung und einer anschließenden Behandlung durch Eintauchen in eine wäßrige Alkalimetallsilicat-Lösung unterzogen worden ist, wie in JP-B-47-5125 beschrieben. Die vorstehend beschriebene anodische Oxidations-Behandlung wird durchgeführt durch Anlegen eines Stromes unter Verwendung der Aluminiumplatte als Anode in einem Elektrolyten, der eine wäßrige oder nicht-wäßrige Lösung beispielsweise einer anorganischen Säure, wie Phosphorsäure, Chromsäure, Schwefelsäure oder Borsäure, einer organischen Säure, wie Oxalsäure oder Sulfamidsäure, eines Salzes davon oder einer Kombination von zwei oder mehr derselben umfaßt.

Die galvanische Silikat-Abscheidung, wie sie in dem US-Patent 3 658 662 beschrieben ist, ist ebenfalls wirksam.

Wirksam ist außerdem eine Oberflächen-Behandlung, die umfaßt eine Kombination aus der vorstehend beschriebenen anodischen Oxidations-Behandlung und einer Natriumsilicat-Behandlung eines Trägers, der einer elektrolytischen Aufrauung unterworfen worden ist, wie in JP-B-46-27481, JP-A-52-58602 und JP-A-52-30503 beschrieben.

Bevorzugt ist ferner ein Träger, der nacheinander einer mechanischen Aufrauungs-Behandlung, einer chemischen Ätzbehandlung, einer elektrolytischen Aufrauungs-Behandlung, einer anodischen Oxidations-Behandlung und einer Natriumsilicat-Behandlung unterworfen worden ist, wie in JP-A-56-28893 beschrieben.

Außerdem kann ein Träger nach den vorstehend beschriebenen Behandlungen zweckmäßig einer Zwischenbeschichtung mit einem wasserlöslichen Harz, beispielsweise einem Polymer oder Copolymer, das eine Polyvinylphosphonsäure- oder Sulfonsäuregruppe an der Seitenkette aufweist, einer Polyacrylsäure, einem wasserlöslichen Metallsalz (wie Zinkborat), einem gelben Farbstoff oder einem Aminsatz unterworfen werden.

Zweckmäßig kann außerdem ein Sol-Gel-behandeltes Substrat, das eine kovalant gebundene funktionelle Gruppe trägt, die durch Radikale eine Additions-Reaktion eingehen kann, wie in JP-A-7-159983 beschrieben, verwendet werden.

Die vorstehend beschriebenen Behandlungen zur Erzielung einer Hydrophilie werden nicht nur durchgeführt, um die Träger-Oberfläche hydrophil zu machen, sondern verhindern auch eine nachteilige (schädliche) Reaktion der photopolymerisierbaren Zusammensetzung, die in Form einer Schicht auf den Träger aufgebracht werden soll, und gleichzeitig verbessern sie die Haftungs-Eigenschaften der lichtempfindlichen Schicht.

Zur Verhinderung der Polymerisationsinhibierungswirkung des Sauerstoffs der Luft kann auf der Schicht aus photopolymerisierbaren Zusammensetzung auf dem Träger eine Schutzschicht, die umfaßt ein Polymer mit ausgezeichneten Sauerstoffabschirmungs-Eigenschaften, wie Polyvinylalkohol, insbesondere Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 99% oder mehr, oder eine saure Cellulose vorgesehen sein. Das Verfahren zum Aufbringen der Schutzschicht ist beispielsweise in dem US-Patent 3 458 311 und in JP-A-55-49729 im Detail beschrieben.

Die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung kann bei der üblichen Photopolymerisation verwendet werden. Außerdem kann die Zusammensetzung auf verschiedene Gebiete angewendet werden, beispielsweise als Photoresistmaterial zur Herstellung einer Druckplatte oder einer gedruckten Schaltung. Da die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung Eigenschaften, z. B. eine hohe Empfindlichkeit und eine breite spektrale Empfindlichkeit, die sich sogar bis in den Bereich des sichtbaren Lichtes erstreckt, aufweist, können besonders gute Effekte erzielt werden, wenn sie auf ein lichtempfindliches Material für einen sichtbaren Licht-Laser, beispielsweise einen Ar<sup>+</sup>-Laser oder einen YAG-SHG-Laser, angewendet (aufgebracht) wird.

Das lichtempfindliche Material, in dem die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung verwendet wird, wird einer bildmäßigen Belichtung unterworfen und dann wird der unbelichtete Bereich der lichtempfindlichen Schicht durch einen Entwickler entfernt, wobei man ein Bild erhält. Wenn die vorstehend beschriebene photopolymerisierbare Zusammensetzung zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte verwendet wird, wird vorzugsweise der in JP-B-57-7427 beschriebene Entwickler verwendet, und bevorzugt sind eine wäßrige Lösung eines anorganischen Alkaliagens, wie Natriumsilicat, Kaliumsilicat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Natrium-tert-phosphat, Natrium-sec-phosphat, Ammonium-tert-phosphat, Ammonium-sec-phosphat, Natriummetasilicat, Natriumthiocarbonat oder wäßriges Ammoniak und eine wäßrige Lösung eines organischen Alkaliagens, wie Monoethanolamin oder Diethanolamin. Das Alkaliagens wird in einer solchen Menge zugegeben, daß die Alkalilösung eine Konzentration im allgemeinen von 0,1 bis 10 Gew.-%,



vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.-%, aufweist.

Die vorstehend beschriebene wäßrige alkalische Lösung kann gewünschtenfalls ein oberflächenaktives Agens oder ein organisches Lösungsmittel, wie Benzylalkohol, 2-Phenoxyethanol oder 2-Butoxyethanol, in geringer Menge enthalten. Zu Beispielen dafür gehören diejenigen, wie sie in den US-Patenten 3 375 171 und 3 615 480 beschrieben sind.

Außerdem sind auch die in JP-A-50-26601, JP-A-58-54341, JP-B-56-39464 und JP-B-56-42860 beschriebenen Entwickler ausgezeichnet geeignet.

Erfindungsgemäß können aktive Lichtstrahlen über einen breiten Bereich von ultravioletttem Licht bis zu sichtbarem Licht verwendet werden und zu geeigneten Lichtquellen, die verwendet werden können, gehören eine Ultrahochdruck-Quecksilber-Lampe, eine Hochdruck-Quecksilber-Lampe, eine Mitteldruck-Quecksilber-Lampe, eine Niederdruck-Quecksilber-Lampe, eine chemische Lampe, eine Kohlenlichtbogen-Lampe, eine Xenon Lampe, eine Metallhalogenid-Lampe, verschiedene Laser-Lampen, z. B. sichtbare und ultraviolette Laserlampen, eine Fluoreszenz-Lampe, eine Wolfram-Lampe und Sonnenlicht.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf Beispiele näher erläutert, die Erfindung ist auf diese Beispiele jedoch nicht beschränkt.

#### Beispiel 1

Eine 0,30 mm dicke Aluminium-Platte wurde in eine 10 gew.-%ige Natriumhydroxid-Lösung 25 s lang bei 60°C eingetaucht, um eine Ätzung zu bewirken, und die Platte wurde unter fließendem Wasser gewaschen, mit einer 20 gew.-%igen Salpetersäure neutral gewaschen und dann mit Wasser gewaschen. Die resultierende Platte wurde einer Elektrolysen-Aufrauungs-Behandlung unterworfen unter Verwendung eines sinusförmigen Wechselstroms in einer 1 gew.-%igen wäßrigen Salpetersäure bei einer Anodenelektrizitätsmenge von 300 Cb/dm<sup>2</sup>. Anschließend wurde die Platte in eine 1 gew.-%ige wäßrigen Natriumhydroxid-Lösung 5 s lang bei 40°C eingetaucht und dann wurde sie in eine 30 gew.-%ige wäßrige Schwefelsäure eingetaucht, um eine Schmutzentfernung bei 60°C für 40 s zu bewirken. Danach wurde die Platte einer anodischen Oxidations-Behandlung in einer 20 gew.-%igen wäßrigen Schwefelsäure-Lösung bei einer Stromdichte von 2 A/dm<sup>2</sup> für 2 min unterworfen unter Bildung eines anodisch oxidierten Films mit einer Dicke von 2,7 g/m<sup>2</sup>. Es wurde die Oberflächenrauheit bestimmt zu 0,3 µm (Ra-Angabe gemäß JIS B0601).

Auf die rückwärtige Oberfläche des vorstehend behandelten Substrats wurde die nachstehend angegebene Sol-Gel-Reaktionslösung in Form einer Schicht aufgebracht und mittels einer Stabbeschichtungs-Vorrichtung und 1 min lang bei 100°C getrocknet zur Herstellung eines Trägers, der eine Rückseiten-Überzugsschicht mit einer Beschichtungsmenge nach dem Trocknen von 70 mg/m<sup>2</sup> aufwies.

#### Sol-Gel-Reaktionslösung

Tetraethylsilicat	50 Gew.-Teile
Wasser	20 Gew.-Teile
Methanol	15 Gew.-Teile
Phosphorsäure	0,05 Gew.-Teile

Die vorstehend beschriebenen Komponenten wurden miteinander gemischt und gerührt und nach etwa 5 min begann eine Wärmeentwicklung. Nach 60minütigem Reagierenlassen der Mischung wurde die folgende Lösung zugegeben zur Herstellung einer Rückseiten-Beschichtungslösung:

Pyrrogalol-Formaldehyd-Kondensat-Harz (Molekulargewicht: 2000)	4 Gew.-Teile
Dimethylphthalat	5 Gew.-Teile
oberflächenaktives Agens auf Fluor-Basis	0,7 Gew.-Teile
(N-Butylperfluorooctansulfonamidoethylacrylat/Polyoxyethylen-acrylat Copolymer, Molekulargewicht: 20 000)	
Methanol-Siliciumdioxid-Sol (hergestellt von der Firma Nissan Chemical Industries, Ltd.; 30 Gew.-% Methanol)	50 Gew.-Teile
Methanol	800 Gew.-Teile

Auf die so behandelte Aluminiumplatte wurde eine photopolymerisierbare Zusammensetzung mit der nachstehend angegebenen Zusammensetzung in Form einer Schicht aufgebracht zur Erzielung einer Trockenbeschichtungsmenge von 1,4 g/m<sup>2</sup> und 2 min lang bei 80°C getrocknet unter Bildung einer lichtempfindlichen Schicht:

	Pentaerythritetraacrylat	1,5 g
	Allylmethacrylat/Methacrylsäure-Copolymer (Copolymerisations-Molverhältnis: 80/20)	2,0 g
5	Sensibilisierungsfarbstoff (Tabelle I) Titanocen-Verbindung (Tabelle I)	$3,0 \times 10^{-4}$ mol
	Verbindung, ausgewählt aus den Additiven (a) bis (h) (Tabelle I)	$3,0 \times 10^{-4}$ mol
	nichtionisches oberflächenaktives Agens auf Fluor-Basis (F-177P)	0,03 g
	thermischer Polymerisationsinhibitor:	0,01 g
10	N-Nitrosophenylhydroxylamin-Aluminiumsalz Pigment-Dispersion	2,0 g
	Zusammensetzung der Pigment-Dispersion:	
	Pigment Blue 15:6	30 Gew.-Teile
	Allylmethacrylat/Methacrylsäure-Copolymer (Copolymerisations-Molverhältnis: 83/17)	20 Gew.-Teile
15	Cyclohexanon	35 Gew.-Teile
	Methoxypropylacetat	35 Gew.-Teile
	Propylenglycol-monomethylether	80 Gew.-Teile
	Methylethylketon	20 g
20	Propylenglycolmonomethylether	20 g

Auf diese lichtempfindliche Schicht wurde eine 3 gew.-%ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol (Verseifungsgrad 98 Mol-%, Polymerisationsgrad 550) in Form einer Schicht aufgebracht zur Erzielung eines Trockenbeschichtungsgewicht von 2 g/m<sup>2</sup> und 2 min lang bei 100° C getrocknet.

Auf diese Weise wurden unter Verwendung der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzung die lichtempfindlichen Materialien Nr. 1 bis 33 (Tabelle I) hergestellt.

Die Photopolymerisations-Zusammensetzungen wurden auf die gleiche Weise erhalten wie die vorstehend angegebenen Photopolymerisations-Zusammensetzungen, jedoch mit der Ausnahme, daß der Sensibilisierungsfarbstoff, die Titanocen-Verbindung und die Verbindung, ausgewählt aus den Additiven (a) bis (h), wie in der Tabelle II angegeben geändert wurden, und unter Verwendung jeder dieser photopolymerisierbaren Zusammensetzungen wurden zu Vergleichszwecken die lichtempfindlichen Materialien Nr. 51 bis 58 hergestellt.

Auf jedes der auf diese Weise hergestellten lichtempfindlichen Materialien wurde eine Fuji PS-Stufenskala (Grauskala mit diskontinuierlicher Änderung der Transmissionsdichte bei  $\Delta D = 0,15$ ), hergestellt von der Firma Fuji Photo Film Co., Ltd., befestigt und es wurde eine Belichtung durchgeführt.

Die verwendete Lichtquelle war eine Xenon-Lampe und es wurde 80 s lang mit Licht bestrahlt durch ein optisches Kenko-Filter BP-49 mit 0,0132 mW/m<sup>2</sup>.

Jedes belichtete lichtempfindliche Material wurde 20 s lang auf 120° C erhitzt und dann entwickelt. Die Empfindlichkeit wurde durch die Nummer der klaren Stufe der PS-Stufenskala nach der Entwicklung angegeben. Je höher die Nummer der Stufe ist, um so höher ist die Empfindlichkeit. Die Entwicklung wurde unter Verwendung des folgenden Entwicklers bei 25° C und einer Eintauchzeit von 10 s durchgeführt:

	DP-4 (hergestellt von der Firma Fuji-Photo Film Co., Ltd.)	66,5 g
45	Wasser	881,4 g
	Lipomin LA (20gew.-%ige wäßrige Lösung)	52,1 g

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen I und II angegeben. Der Vergleichs-Farbstoff SD-1 ist nachstehend angegeben. Außerdem sind die Strukturformeln der Verbindungen d-1, e-41, f-1 und h-1, ausgewählt aus den Additiven (a) bis (h), ebenfalls nachstehend angegeben.

Tabelle 1

<u>lichtempfindliches Material Nr.</u>	<u>Sensibilisierungsfarbstoff</u>	<u>Titanocen-Verbindung</u>	<u>Verbindung, ausgewählt aus den Additiven (a) bis (h) [Zugabemenge: g]</u>	<u>Stufen-Nr. der (klaren) Grauskala</u>	
1 (Erfindung)	No. 8	A-3	-	4.5	5
2 (Erfindung)	No. 11	A-3	-	4	10
3 (Erfindung)	No. 19	A-3	-	6	
4 (Erfindung)	No. 22	A-3	-	4.5	
5 (Erfindung)	No. 26	A-3	-	5	
6 (Erfindung)	No. 19	A-2	-	6	15
7 (Erfindung)	No. 26	A-2	-	5	
8 (Erfindung)	No. 19	A-1	-	6	
9 (Erfindung)	No. 26	A-1	-	5	20
10 (Erfindung)	No. 8	A-3	a-19 [0.1]	6	
11 (Erfindung)	No. 8	A-3	b-1 [0.2]	7	
12 (Erfindung)	No. 8	A-3	c-9 [0.2]	7	
13 (Erfindung)	No. 8	A-3	d-1 [0.3]	8	25
14 (Erfindung)	No. 8	A-3	e-41 [0.4]	7	
15 (Erfindung)	No. 8	A-3	f-1 [0.5]	8	
16 (Erfindung)	No. 8	A-3	g-26 [0.2]	8	30
17 (Erfindung)	No. 8	A-3	h-1 [0.2]	6	
18 (Erfindung)	No. 19	A-3	a-19 [0.1]	7	
19 (Erfindung)	No. 19	A-3	b-1 [0.2]	8.5	35
20 (Erfindung)	No. 19	A-3	c-9 [0.2]	8.5	
21 (Erfindung)	No. 19	A-3	d-1 [0.3]	9.5	
22 (Erfindung)	No. 19	A-3	e-41 [0.4]	8.5	
23 (Erfindung)	No. 19	A-3	f-1 [0.5]	9	40
24 (Erfindung)	No. 19	A-3	g-26 [0.2]	9	
25 (Erfindung)	No. 19	A-3	h-1 [0.2]	6.5	
26 (Erfindung)	No. 26	A-3	a-19 [0.1]	6	45
27 (Erfindung)	No. 26	A-3	b-1 [0.2]	7.5	
28 (Erfindung)	No. 26	A-3	c-9 [0.2]	7.5	
29 (Erfindung)	No. 26	A-3	d-1 [0.3]	8.5	
30 (Erfindung)	No. 26	A-3	e-41 [0.4]	7.5	50
31 (Erfindung)	No. 26	A-3	f-1 [0.5]	8	
32 (Erfindung)	No. 26	A-3	g-26 [0.2]	8	
33 (Erfindung)	No. 26	A-3	h-1 [0.2]	6	55

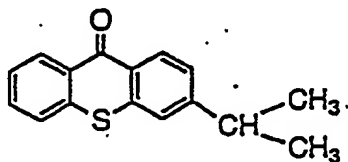
60

65

Tabelle 2

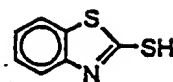
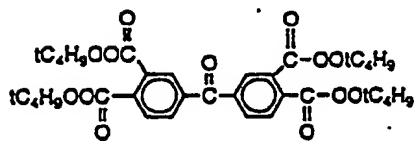
	lichtempfindliches Material Nr.	Sensibilisierungsfarbstoff	Titanocen-Verbindung	Verbindung, ausgewählt aus den Additiven (a) bis (h) [Zugabemenge: g]	Stufen-Nr. der (klaren) Grauskala
5					
	51 (Vergleich)	No. 8	-	-	0
	52 (Vergleich)	No. 11	-	-	0
10	53 (Vergleich)	No. 19	-	-	0
	54 (Vergleich)	No. 22	-	-	0
	55 (Vergleich)	No. 22	A-3	-	0
15	56 (Vergleich)	No. 22	A-2	-	0
	57 (Vergleich)	Vergleichs-Farbstoff SD-1:	A-3	-	0
20	58 (Vergleich)	Vergleichs-Farbstoff SD-1:	A-3	b-1 [0.2]	0

Vergleichs-Farbstoff SD-1



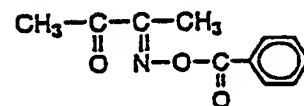
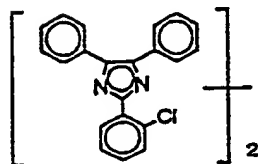
d-1

e-41



f-1

h-1



Aus den Tabellen 1 und 2 geht eindeutig hervor, daß die erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzungen, die als Photopolymerisations-Initiierungssystem den erfindungsgemäßen Sensibilisierungsfarbstoff und die Titanocen-Verbindung enthielten, eine hohe Empfindlichkeit aufwiesen.

Außerdem konnte dann, wenn eine Verbindung, ausgewählt aus den Additiven (a) bis (h), in Kombination damit verwendet wurde, eine noch höhere Empfindlichkeit erhalten werden. Wenn dagegen das Photopolymerisations-Initiierungssystem nur eine der beiden Komponenten Sensibilisierungsfarbstoff und Titanocen-Verbindung enthielt oder wenn sogar beide darin enthalten waren, es sich dabei jedoch um eine analoge Verbindung handelte, konnte der Effekt der vorliegenden Erfindung nicht erzielt werden.

Die erfindungsgemäße photopolymerisierbare Zusammensetzung weist eine hohe Empfindlichkeit gegenüber aktiver Lichtstrahlung über einen breiten Bereich von ultraviolettem Licht bis sichtbarem Licht auf. Daher

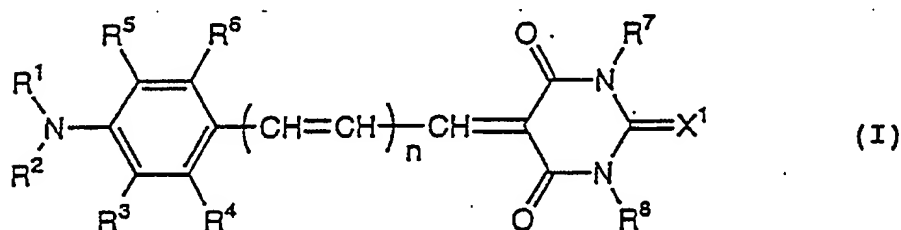
umfaßt die Lichtquelle, die verwendet werden kann, eine Ultrahochdruck-Quecksilber-Lampe, eine Hochdruck-Quecksilber-Lampe, eine Mitteldruck-Quecksilber-Lampe, eine Niederdruck-Quecksilber-Lampe, eine chemische Lampe, eine Kohlenlichtbogen-Lampe, eine Xenon-Lampe, ein Metallhalogenid-Lampe, verschiedene Laserlampen, beispielsweise sichtbare und ultraviolette Laserlampen, eine Fluoreszenz-Lampe, eine Wolfram-Lampe und Sonnenlicht.

Die Erfindung wurde zwar vorstehend anhand spezifischer bevorzugter Ausführungsformen derselben näher erläutert, es ist jedoch für den Fachmann selbstverständlich, daß sie darauf keineswegs beschränkt ist, sondern daß diese in vielfacher Hinsicht abgeändert und modifiziert werden können, ohne daß dadurch der Rahmen der vorliegenden Erfindung verlassen wird.

# Patentansprüche

## 1. Photopolymerisierbare Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie umfaßt

- i) eine additionspolymerisierbare Verbindung, die eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist,
- ii) einen Sensibilisierungsfarbstoff der nachstehend angegebenen Formel (I) und
- iii) eine Titanocen-Verbindung:



worin bedeuten:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> jeweils ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxy-carbonylgruppe, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes zusammen mit dem Stickstoffatom oder

R<sup>1</sup> und R<sup>5</sup> oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes zusammen mit dem Kohlenstoffatom und dem Stickstoffatom,

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> jeweils miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes zusammen mit den beiden Kohlenstoffatomen,

X<sup>1</sup> ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom und

n die Zahl 0, 1 oder 2.

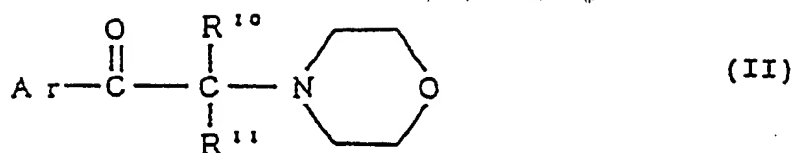
2. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Sensibilisierungsfarbstoffes 0,05 bis 30 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile der additionspolymerisierbaren Verbindung, die eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist, beträgt.

3. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Titanocen-Verbindung 0,5 bis 100 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile der additionspolymerisierbaren Verbindung, die eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist, beträgt.

4. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Titanocen-Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Dicyclopentadienyl-Ti-dichlorid, Dicyclopentadienyl-Ti-bisphenyl, Dicyclopentadienyl-Ti-bis-2,3,4,5,6-pentafluorophen-1-yl, Dicyclopentadienyl-Ti-bis-2,3,5,6-tetrafluorophen-1-yl, Dicyclopentadienyl-Ti-bis-2,4,6-trifluorophen-1-yl, Dicyclopentadienyl-Ti-bis-2,6-difluorophen-1-yl, Dicyclopentadienyl-Ti-bis-2,4-difluorophen-1-yl, Dimethylcyclopentadienyl-Ti-bis-2,3,4,5,6-pentafluorophen-1-yl, Dimethylcyclopentadienyl-Ti-bis-2,3,5,6-tetrafluorophen-1-yl, Dimethylcyclopentadienyl-Ti-bis-2,4-difluorophen-1-yl und Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,6-difluoro-3-(pyr-1-yl)phenyl)titan.

5. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem mindestens eine Verbindung enthält, die ausgewählt wird aus der Gruppe, die aus den folgenden Komponenten (a) bis (h) besteht:

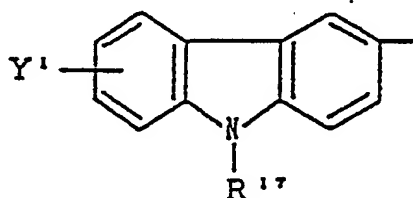
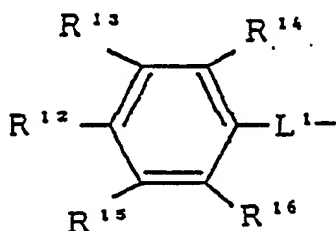
- (a) einer Verbindung, die eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung aufweist;
- (b) einer Keton-Verbindung, dargestellt durch die folgende Formel (II):



worin bedeuten:

Ar eine aromatische Gruppe der nachstehend angegebenen Formel,

R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> jeweils ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, wobei R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gebunden sind, und der durch R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und das Kohlenstoffatom gebildete Ring eine divalente Gruppe sein kann, welche die Carbonylgruppe und die Morpholinogruppe verbindet:



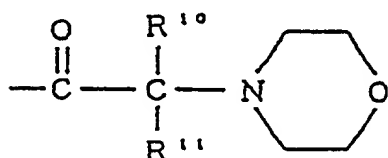
worin bedeuten:

R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup>, die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe, -S-R<sup>18</sup>, -SO-R<sup>18</sup> oder -SO<sub>2</sub>-R<sup>18</sup>, worin R<sup>18</sup> darstellt ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe,

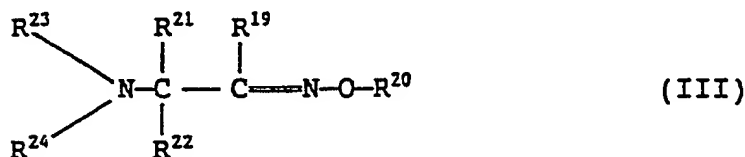
L<sup>1</sup> eine Bindung oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, mit der Maßgabe, daß dann, wenn L<sup>1</sup> eine Bindung darstellt, mindestens einer der Reste R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> für -S-R<sup>18</sup> oder -SO-R<sup>18</sup> steht,

R<sup>17</sup> ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Acylgruppe und

Y<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder eine substituierte Carbonylgruppe, dargestellt durch die folgende Formel:



worin R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> jeweils die gleichen Bedeutungen haben wie in Bezug auf die Formel (II) angegeben;  
(c) einer Ketoxim-Verbindung der folgenden Formel (III):



worin bedeuten:

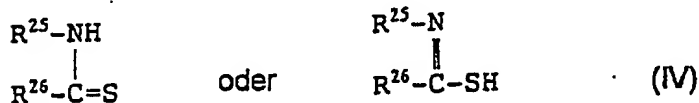
R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup>, die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe, eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine heterocyclische Gruppe, die einen Substituenten und eine ungesättigte Bindung aufweisen kann,

R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup>, die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom, eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, die eine ungesättigte Bindung und/oder einen Substituenten aufweisen kann, eine heterocyclische Gruppe, eine Hydroxygruppe, eine substituierte Oxygruppe, eine Mercaptogruppe oder eine substituierte Thiogruppe,

$R^{23}$  und  $R^{24}$  jeweils ein Wasserstoffatom, eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, die eine ungesättigte Bindung und/oder einen Substituenten aufweisen kann, oder eine substituierte Carbonylgruppe, wobei  $R^{23}$  und  $R^{24}$  miteinander kombiniert sein können unter Bildung eines Ringes mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei der Ring mindestens einen der Reste  $-O-$ ,  $-NR^{23}-$ , worin  $R^{23}$  die gleiche Bedeutung wie oben angegeben hat,  $-O-CO-$ ,  $-NH-CO-$ ,  $-S-$  und  $-SO_2-$  in der verbindenden Hauptkette enthalten kann; 5

(d) einem organischen Peroxid;

(e) einer Thio-Verbindung der folgenden Formel (IV): 10



15

worin bedeuten:

$R^{25}$  eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe,

$R^{26}$  ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, wobei  $R^{25}$  und  $R^{26}$  miteinander kombiniert sein können unter Bildung einer Atomgruppe, die für die Vervollständigung eines heterocyclischen Ringes erforderlich ist, der einen kondensierten Ring aufweisen kann, zusammen mit dem Kohlenstoffatom und dem Stickstoffatom; 20

(f) Hexaarylbiimidazol;

(g) einem aromatischen Oniumsalz; und 25

(h) einem Ketoximester.

30

35

40

45

50

55

60

65